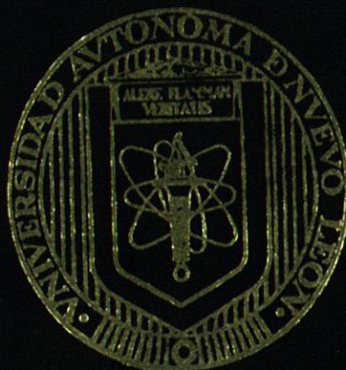


UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON

FACULTAD DE INGENIERIA CIVIL



DEGRADACION FOTOCATALITICA DEL ACIDO 2,4-
DICLOROFENOXIACETICO EN MEDIO ACUOSO
EMPLEANDO SEMICONDUCTORES DEL
TIPO $A-TiO_2$ ($A = ZnO, Ga_2O_3$ ó GeO_2)

Por

LILIA MAGDALENA BAUTISTA CARRILLO

Como requisito parcial para obtener el Grado de
MAESTRO EN CIENCIAS
CON ESPECIALIDAD EN INGENIERIA AMBIENTAL

ENERO 2009

T
TD468
B3
2009
c.1



1090020081

UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON

FACULTAD DE INGENIERIA CIVIL



T
TD468.F
B3
2009
C.1

DEGRADACION FOTOCATALITICA DEL ACIDO 2,4-
DICLOROFENOXIACETICO EN MEDIO ACUOSO
EMPLEANDO SEMICONDUCTORES DEL
TIPO $A\text{-TiO}_2$ ($A = \text{ZnO}, \text{Ga}_2\text{O}_3$ ó GeO_2)

Por

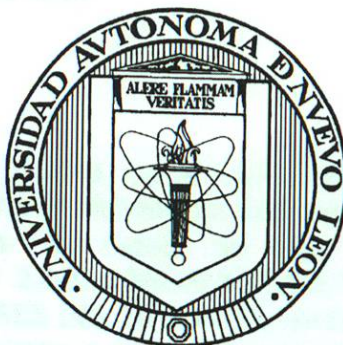
LILIA MAGDALENA BAUTISTA CARRILLO

Como requisito parcial para obtener el Grado de
MAESTRO EN CIENCIAS
CON ESPECIALIDAD EN INGENIERIA AMBIENTAL

ENERO 2009

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL



DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA DEL ÁCIDO 2,4-

DICLOROFENOXIACÉTICO EN MEDIO ACUOSO

EMPLEANDO SEMICONDUCTORES DEL

TIPO A-TiO₂ (A = ZnO, Ga₂O₃ Ó GeO₂)

Por

LILIA MAGDALENA BAUTISTA CARRILLO

**Como requisito parcial para obtener el grado de
MAESTRO EN CIENCIAS, con especialidad en
Ingeniería Ambiental**

Enero, 2009



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL
INSTITUTO DE INGENIERÍA CIVIL

Dr. Pedro L. Valdez Támez
Subdirector de Estudios de Postgrado
de la Facultad de Ingeniería Civil
Universidad Autónoma de Nuevo León

Por este medio le comunicamos a usted, que la **L.Q.I. LILIA MAGDALENA BAUTISTA CARRILLO**, pasante de la maestría en Ciencias con Especialidad en Ingeniería Ambiental, ha concluido satisfactoriamente su trabajo de tesis titulado **"DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA DEL ÁCIDO 2,4-DICLOROFENOXIACETICO EN MEDIO ACUOSO EMPLEANDO SEMICONDUCTORES DEL TIPO A-TiO₂ (A=ZnO, Ga₂O₃ o GeO₂)"**, por lo que no veo inconveniente en solicitar a usted que amablemente gire las instrucciones necesarias para dar paso a los trámites correspondientes para atender la solicitud de examen de grado, de acuerdo con los requisitos que exige el reglamento de Exámenes profesionales de nuestra Institución.

Agradeciendo de antemano la atención brindada a la presente, me es grato despedirme, quedando a sus apreciables órdenes.

ATENTAMENTE
"ALERE FLAMMAM VERITATIS"
Cd. Universitaria, a 19 de Diciembre del 2008.

Dr. Arquímedes Cruz López
Director de Tesis

Dr. Odilón Vázquez Cuchillo
Co-Director de Tesis



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

UANL



FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL
SUBDIRECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN

Oficio: SDEPI-015-09

ING. LÁZARO VARGAS GUERRA
Director del Departamento de Escolar y de
Archivo de la UANL
PRESENTE.-

Estimado Ing. Vargas:

Por este conducto me permito comunicarle que la **L.Q.I. LILIA MAGDALENA BAUTISTA CARRILLO**, pasante de la **Maestría en Ciencias con Especialidad en Ingeniería Ambiental**, ha solicitado su examen de grado, para lo cual ha cubierto la totalidad de los requisitos académicos y administrativos que exige el Reglamento de Exámenes Profesionales y el Reglamento General de Estudios de Posgrado de nuestra Institución.

De la manera más atenta, le solicito su colaboración para que se de el trámite correspondiente en el Departamento a su digno cargo.

Sin más por el momento, quedo a sus apreciables órdenes para cualquier duda o aclaración.

ATENTAMENTE
"ALERE FLAMMAM VERITATIS"
Cd. Universitaria a 15 de enero del 2009

DR. PEDRO L. VALDEZ TAMEZ.
Subdirector de Estudios de Posgrado e Investigación



SUB DIRECCION DE ESTUDIOS
DE POSGRADO E INVESTIGACION

C.c.p. Archivo.
Rtp.



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL
INSTITUTO DE INGENIERÍA CIVIL

Dr. Pedro L. Valdez Támez
Subdirector de Estudios de Postgrado
de la Facultad de Ingeniería Civil
Universidad Autónoma de Nuevo León

En atención al oficio que me ha hecho llegar informándome que he sido asignado evaluador de la Tesis del trabajo **"Degradación Fotocatalítica del ácido 2,4-Diclorofenoxiacético en medio acuoso empleando semiconductores del tipo A-TiO₂ (A=ZnO, Ga₂O₃ o GeO₂)"**, el cual es presentado por la Licenciada en Química Industrial **Lilia Magdalena Bautista Carrillo**, como requisito para tener el grado de Maestro en Ciencias con Especialidad en Ingeniería Ambiental.

Una vez que he leído y evaluado el trabajo, me permito comentarle que el documento cumple con las características de una tesis además de reconocer la calidad científica de los resultados. Por lo tanto, no tengo ningún inconveniente para que este documento quede **APROBADO**.

Sin otro particular por el momento, quedo a sus órdenes para cualquier aclaración que considere pertinente.

ATENTAMENTE
ALERE FLAMMAM VERITATIS
Cd. Universitaria a 14 de Enero del 2009.

Dr. Odilón Vázquez Cuchillo
Profesor Investigador de Tiempo Completo
Facultad de Ingeniería Civil



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL
INSTITUTO DE INGENIERÍA CIVIL

Dr. Pedro L. Valdez Tamez
Subdirector de Estudios de Postgrado
Facultad de Ingeniería Civil
Universidad Autónoma de Nuevo León

En atención al oficio que me ha hecho llegar informándome que he sido asignado evaluador de la Tesis del trabajo **"Degradación Fotocatalítica del ácido 2,4-Diclorofenoxiacético en medio Acuoso empleando Semiconductores del tipo A-TiO₂ (A= ZnO, Ga₂O₃ o GeO₂)"**, el cual es presentado por la **Licenciada en Química Industrial Lilia Magdalena Bautista Carrillo**, como requisito para tener el grado de Maestro en Ciencias con Especialidad en Ingeniería Ambiental.

Una vez que he leído y evaluado el trabajo, me permito comentarle que el documento cumple con las características de una tesis además de reconocer la calidad científica de los resultados. Por lo tanto, no tengo ningún inconveniente para que este documento quede **APROBADO**.

Sin otro particular por el momento, quedo a sus órdenes para cualquier aclaración que considere pertinente.

ATENTAMENTE
"ALERE FLAMMAM VERITATIS"
Cd. Universitaria a 14 de enero del 2009.


Dr. Antonio Alberto Zaldívar Cadena
Profesor- Investigador

**DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA DEL ÁCIDO 2,4-
DICLOROFENOXIACÉTICO EN MEDIO ACUOSO
EMPLEANDO SEMICONDUCTORES DEL
TIPO A-TiO₂ (A = ZnO, Ga₂O₃ Ó GeO₂)**

Aprobación de la Tesis



DR. ARQUÍMEDES CRUZ LÓPEZ
Director de tesis



DR. ODILÓN VÁZQUEZ CUCHILLO
Co-Director de tesis



DR. ANTONIO ZALDIVAR CADENA
Evaluador



DR. PEDRO L. VALDEZ TAMÉZ
Sub-director de Posgrado, FIC, UANL

AGRADECIMIENTOS

En esta ocasión me toca siempre agradecerle a todas aquellas personas que directa o indirectamente hicieron que con la realización de esta tesis, la cual es la culminación de una etapa más en mi vida profesional, pero también en la vida de cada uno de ellos, que así y seguro estará grandemente lleno de satisfacciones, aprendizajes y crecimiento personal.

Quiero agradecerle primero que a nadie a DIOS, por el don de la vida y porque simplemente no puedo pensar nada más, me lo ha dado todo. **ALCHAS GRACIAS**, ahora me toca a mí agradecer los mejores valores que me ha dado.

*A mi familia:
Gerardo Cavazos y Lilian Montserrat*

A los docentes y personal de la Facultad de Ingeniería Civil y al ex director por haberme dado la oportunidad de ser parte de esta gran institución. **ALCHAS GRACIAS** por haberme dado la oportunidad de ser parte de esta gran institución.

las personas que son el motor que impulsa mi vida.

A los amigos y familia que me han dado el apoyo incondicional, en especial al Ing. Víctor Manuel Campaña y al Ing. Emilio Manuel Alvarado, quienes han confiado en mí y me han permitido adquirir un nivel académico en el campo de la Ingeniería Civil, al cual me he permitido adquirir un nivel académico en el campo de la Ingeniería Civil y me han permitido adquirir un nivel académico en el campo de la Ingeniería Civil.

A la Dra. Leticia Torres Guzmán, por la confianza que depositó en mí al darme la oportunidad de ser parte de esta gran institución de la que y porque sé que en mi vida voy a tener una gran experiencia en mi vida.

A los Doctores Armando Cruz López y al Dr. Héctor Vargas Castañeda, por haberme dado la oportunidad de ser parte de esta gran institución de la que y porque sé que en mi vida voy a tener una gran experiencia en mi vida.

AGRADECIMIENTOS

Quiero expresar mi más sincero agradecimiento a todas aquellas personas que directa o indirectamente tuvieron que ver con la realización de esta tesis, la cual, es la culminación de una etapa más en mi vida profesional, pero también el inicio de otra, que estoy segura estará igualmente llena de satisfacciones, aprendizaje y crecimiento personal.

Deseo agradecerle primero que a nadie a **DIOS**, por el don de la vida y porque simplemente no puedo pedirle nada más, me lo ha dado todo. MUCHAS GRACIAS, ahora me toca a mí hacer mi parte, para entregarte los mejores resultados posibles. Te AMO.

A los directivos y personal de la Facultad de Ingeniería Civil y de su Instituto, por la confianza que han depositado al departamento de Ecomateriales y Energía y en cada uno de los que formamos parte de él. Gracias por el apoyo brindado para hacer posible que me formara como Maestra en Ciencias.

A la empresa Sigma Alimentos por todo el apoyo brindado, en especial al **Ing. Víctor Moreno Campana** y el **Ing. Emilio Méndez Merino**, quienes han confiado ciegamente en el trabajo que desarrollamos los miembros del Proyecto de Membranas Cerámicas, el cual me ha permitido adquirir un valor agregado en mi formación profesional y me hizo mucho más fácil la realización de mi tesis.

A la **Dra. Leticia Torres Guerra**, por la confianza que deposito en mí el día que me aceptó como parte de sus colaboradores de trabajo y porque forjo en mí un carácter fuerte y de confianza en mi trabajo.

Al **Dr. Arquímedes Cruz López** y al **Dr. Odilón Vázquez Cuchillo**, asesor y co-asesor de este trabajo de tesis, por la confianza que me brindaron durante todo este tiempo al permitirme desarrollar una de sus ideas de investigación,

porque además de guiarme me hicieron parte de su equipo, haciendo sentir su colega más que su asesorada.

Al **Dr. Antonio Zaldivar Cadena** por sus invaluables sugerencias y aportaciones al evaluar este trabajo de tesis.

A la **Dra. Lorena Garza Tovar**, al **Dr. Isaías Juárez Ramírez** y al **M.C. Juan Sergio Ramos Garza**, por todo lo que me han enseñado, por su apoyo incondicional, porque me alentaron en los momentos difíciles, pero sobre todo por su Amistad.

A todos y cada uno de mis compañeros y amigos de Ecomateriales y Energía, por su apoyo incondicional y por brindarme momentos de mucha alegría, los cuales aligeraron la sobrecarga de trabajo que llegó a existir.

A mis padres, **Armando** y **Lilia**, por todo su amor y por dedicar su vida a ser de mí la persona que hoy soy. Gracias, no saben cuanto los Amo y los Admiro.

A mis hermanos, **Paty**, **César** y **Mayra**, por siempre compartir conmigo las alegrías y tristezas durante nuestra formación académica. Gracias también a mi sobrina **Mónica**, quien tiene siempre una sonrisa para hacerme sentir mejor cuando las cosas no van bien. Los quiero mucho.

Finalmente, le doy las gracias de una manera muy especial a quienes les ha tocado sufrir un poco esta etapa de mi vida, pero que sabe que todo esto lo hago también por ellos; a **Gerardo**, mi esposo, por su apoyo incondicional y su comprensión cuando fue necesario sacrificar parte de nuestro tiempo y a **Lilian Montserrat**, mi bebita, porque el solo saber de su existencia en mi me ha dado la fuerza necesaria para sacar todo esto adelante. Ahora si, todo mi tiempo es para ustedes, gracias por hacerme tan feliz, **los AMO**.

Lilia Bautista

Resumen

Lilia Magdalena Bautista Carrillo

Fecha de Graduación: Enero 2009.

Universidad Autónoma de Nuevo León

Facultad de Ingeniería Civil

Título del Estudio: DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA DEL ÁCIDO 2,4-DICLOROFENOXIACETICO EN MEDIO ACUOSO EMPLEANDO SEMICONDUCTORES DEL TIPO A-TiO₂ (A=ZnO, Ga₂O₃, GeO₂).

Número de páginas: 140

**Candidato para el grado de Maestría
en Ciencias con especialidad en
Ingeniería Ambiental**

Área de Estudio: Ingeniería Ambiental

Propósito y Método de Estudio:

La contaminación creciente en cuerpos de agua por especies orgánicas cancerígenas como los herbicidas, es consecuencia del crecimiento de la población al tratar de obtener más satisfactores dando origen a un mayor número de residuos tóxicos para la salud entre los que se encuentran los pesticidas, colorantes entre otros. Para responder este reto, nuestra sociedad hace uso de procesos convencionales para el tratamiento de aguas, sin embargo utilizando estas tecnologías la eliminación solo es capaz de llegar hasta unas decenas de ppm. Como consecuencia, en los últimos años se ha promovido el desarrollo de los Procesos de Oxidación Avanzada (POA) que sean capaces de acelerar la oxidación no selectiva y en consecuencia la destrucción de una amplia gama de contaminantes altamente tóxicos hasta el rango de ppb. Dentro de los POA, la fotocatálisis es una técnica prometedora que emplea materiales semiconductores que al ser activados por radiación ultravioleta aceleran la degradación de los contaminantes. En este trabajo se propuso el diseño de materiales semiconductores A-TiO₂, (A=ZnO, Ga₂O₃ y GeO₂), empleando dos rutas de química suave (método sol-gel y método coloidal), que mediante el control de la reacción de hidrólisis con diferentes ácidos (HNO₃, H₃PO₄ y HOAc), se busca modificar el Eg y potencializar la efectividad del semiconductor. Paralelamente se procedió a impurificar estos materiales buscando eficientar su actividad con diferentes óxidos metálicos. Los materiales obtenidos fueron calcinados a 400°C y caracterizados por Difracción de Rayos X, Microscopía Electrónica de Barrido, Microscopía Electrónica de Transmisión, Espectroscopía UV-Vis y Fisisorción de Nitrógeno, con la finalidad de conocer y correlacionar sus propiedades estructurales, morfológicas y ópticas-eléctricas con la

potencialización de su uso como fotocatalizadores en la degradación del ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D).

Contribuciones:

Mediante la síntesis de sol-gel, se logró sintetizar TiO_2 utilizando diferentes ácidos como catalizadores de hidrólisis, obteniendo una dependencia directamente proporcional entre la energía de banda prohibida (E_g) y la fuerza de disociación del ácido, e inversamente proporcional con el área superficial y la misma fuerza de disociación del ácido. Lográndose, obtener un E_g de 2.98 eV y un área de $90 \text{ m}^2.\text{gr}^{-1}$, utilizando como ácido de hidrólisis HNO_3 . Mientras que cuando se empleó H_3PO_4 , los valores obtenidos para el E_g fue de 3.28 eV y de $245 \text{ m}^2.\text{gr}^{-1}$ en área específica. En la degradación del 2,4-D se alcanzaron tiempos de vida media de 36 min para el TiO_2 con HNO_3 . Con la incorporación de 1.0% ZnO en la titania se presentó un aumento en el valor del E_g , sin embargo, este material resultó más eficiente en la degradación del 2,4-D con un tiempo de vida media de 30 min.

Por medio de la técnica coloidal se logró obtener partículas de TiO_2 esféricas, altamente monodispersadas con una mejor cristalinidad que el material obtenido por sol-gel, las partículas esféricas constan de granos con estructura exagonal, el TiO_2 impurificado con GeO_2 alcanzó un tiempo de vida media en la degradación del 2,4-D de 20 min. Se optimizó la técnica de síntesis coloidal para obtener materiales con alta esfericidad y tamaño altamente monodispersado.

Conclusiones:

En general, el uso de un catalizador de hidrólisis modifica las propiedades textuales y morfológicas de los catalizadores sintetizados, independientemente de la vía de síntesis. Paralelamente la presencia de un agente dopante incrementó la capacidad de degradación del TiO_2 . Se Logró obtener una excelente fotoactividad en la degradación del ácido 2,4-diclorofenoxiacético. A partir de los materiales de síntesis, se muestra una evidencia inequívoca de la dependencia en la actividad con el control de la morfología del material sintetizado. Adicionalmente, como resultado de este trabajo de tesis se encuentran dos artículos en proceso y se participo en 3 congresos internacionales.



Dr. Arquímedes Cruz López
Director de Tesis



Dr. Odilón Vázquez Cuchillo
Co-Director de Tesis

ÍNDICE

	Página
Capítulo 1	
Introducción	
1.1 Introducción General	2
1.2 Antecedentes	12
1.2.1 Contaminación del agua.....	12
1.2.2 Plaguicidas en el agua.....	13
1.2.2.1 Ácido 2,4-diclorofenoxiacético.....	16
1.2.3 Procesos de Oxidación Avanzados.....	20
1.2.4 La reacción de Fenton	23
1.2.5 La Fotooxidación.....	24
1.2.6 Fotocatálisis Heterogénea.....	26
1.2.7 Mecanismos de la fotocatalisis heterogénea y el óxido de titanio (TiO ₂).....	29
1.2.8 Semiconductores empleados en fotocatalisis.....	33
1.3 Hipótesis	36
1.4 Objetivos	37
1.4.1 Objetivo General.....	37
1.4.2 Objetivos Particulares.....	37
1.5 Bibliografía	39

Capítulo 2

Metodología Experimental

2.1 Generalidades	47
2.2 Métodos de Preparación	49
2.2.1 Método Sol-Gel.....	49
2.2.1.1 Síntesis del TiO_2 utilizando diferentes catalizadores de hidrólisis.....	52
2.2.1.2 Síntesis de ZnO-TiO_2	53
2.2.2 Método Coloidal.....	55
2.2.2.1 Preparación de TiO_2 neutro y en medio ácido.....	56
2.2.2.2 Preparación de A-TiO_2 ($\text{A} = \text{ZnO}$, Ga_2O_3 y GeO_2), donde la concentración de A es 0.1% molar.....	57
2.3 Técnicas de Caracterización	59
2.3.1 Caracterización Estructural.....	59
2.3.1.1 Difracción de rayos X en polvo (DRX).....	59
2.3.1.2 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB).....	63
2.3.1.3 Microscopía Electrónica de Transmisión (MET).....	66
2.3.2 Caracterización óptica de los materiales.....	68
2.3.2.1 Espectroscopía de absorción ultravioleta/visible.....	69
2.3.3 Propiedades Texturales.....	76
2.3.3.1 Fisisorción de Nitrógeno (N_2).....	76
2.4 Características del sistema de reacción	82
2.5 Bibliografía	85

	Página
Capítulo 3	
Resultados y Discusión	
3.1 Generalidades	89
3.2 Difracción de rayos X	90
3.2.1 Materiales obtenidos por el Método Sol-Gel.....	90
3.2.1.1 TiO_2	90
3.2.1.2 TiO_2 dopado con ZnO.....	93
3.2.2 Materiales obtenidos por el Método Coloidal.....	95
3.2.2.1 TiO_2	95
3.2.2.2 TiO_2 dopado con ZnO, Ga_2O_3 y GeO_2	96
3.3 Microscopía Electrónica de Barrido	99
3.3.1 Materiales obtenidos por el Método Sol-Gel.....	99
3.3.1 Materiales obtenidos por el Método Coloidal.....	102
3.4 Microscopía Electrónica de Transmisión (MET)	106
3.5 Espectroscopía de Ultravioleta-Visible	109
3.5.1 Materiales obtenidos por el Método Sol-Gel.....	109
3.5.1.1 TiO_2	109
3.5.1.2 TiO_2 dopado con ZnO.....	111
3.5.2 Materiales obtenidos por el Método Coloidal.....	113
3.6 Fisisorción de Nitrógeno (N_2)	115
3.6.1 Materiales obtenidos por el Método Sol-Gel.....	115
3.6.2 Materiales obtenidos por el Método Coloidal.....	116
3.7 Pruebas Fotocatalíticas	117
3.7.1 Fotólisis del 2,4-D.....	117

3.7.2 Pruebas fotocatalíticas con los materiales obtenidos por el Método Sol-Gel.....	118
3.7.3 Pruebas fotocatalíticas con los materiales obtenidos por el Método Coloidal.....	125
3.8 Bibliografía.....	131
4.1 Conclusiones.....	136
4.2 Recomendaciones.....	138

Capítulo 4

Conclusiones y Recomendaciones

4.1 Conclusiones.....	136
4.2 Recomendaciones.....	139

Tabla 3.3	Valores de E_g calculados para los compuestos de TiO_2 obtenidos por el método sol-gel utilizando diferentes catalizadores de hidrógeno.....	112
-----------	--	-----

Tabla 3.4	Valores de E_g calculados para los compuestos de TiO_2 con HNO_3 y la incorporación de diferentes porcentajes molares de ZnO	113
-----------	--	-----

Tabla 3.5	Valores de E_g calculados para los compuestos de TiO_2 con la incorporación de diferentes impurezas de Th	114
-----------	---	-----

Tabla 3.6	Valores de las áreas superficiales específicas de los materiales obtenidos por el método sol-gel.....	115
-----------	---	-----

Tabla 3.7	Valores de las áreas superficiales específicas de los materiales obtenidos por el método spin-coat.....	116
-----------	---	-----

Tabla 3.8	Resumen de las constantes de velocidad k y los tiempos de vida media $t_{1/2}$ obtenidos para los materiales preparados por sol-gel.....	124
-----------	--	-----

Tabla 3.9	Resumen de las constantes de velocidad k y los tiempos de vida media $t_{1/2}$ obtenidos para los materiales preparados por el método spin-coat.....	125
-----------	--	-----

Lista de Tablas

Tabla 3.1.	Composición atómica de TiO_2 con HNO_3 a la cual se le incorporó 5% de ZnO	102
Tabla 3.2.	Composición atómica de TiO_2 con HNO_3 a la cual se le incorporó diferentes proporciones de Zn , análisis por MET-EDS.....	108
Tabla 3.3.	Valores de E_g calculados para los compuestos de TiO_2 obtenidos por el método sol-gel utilizando diferentes catalizadores de hidrólisis.....	111
Tabla 3.4.	Valores de E_g calculados para los compuestos de TiO_2 con HNO_3 y la incorporación de diferentes porcentajes molares de ZnO	113
Tabla 3.5.	Valores de E_g calculados para los compuestos de TiO_2 con la incorporación de diferentes impurezas al 1%.....	114
Tabla 3.6.	Valores de las áreas superficiales específicas de los materiales obtenidos por el método sol-gel.....	115
Tabla 3.7.	Valores de las áreas superficiales específicas de los materiales obtenidos por el método coloidal.....	116
Tabla 3.8.	Resumen de las constantes de velocidad, k y los tiempos de vida media, $t_{1/2}$ obtenidos para los materiales preparados por sol-gel.....	124
Tabla 3.9.	Resumen de las constantes de velocidad, K y los tiempos de vida media, $t_{1/2}$ obtenidos para los materiales preparados por el método coloidal.....	129
Figura 2.10	Diagrama general del sistema de reacción para este trabajo.....	83
Figura 3.1	Difractogramas de los nanomateriales obtenidos por sol-gel utilizando diferentes catalizadores de hidrólisis.....	91
Figura 3.2	Difractogramas de TiO_2 preparados con HNO_3 y con la incorporación de Zn como impureza.....	94
Figura 3.3	Difractogramas de TiO_2 obtenidos por el método sol-gel con diferentes catalizadores de hidrólisis.....	96

Lista de Figuras

Figura 1.1.	Estructura química del ácido 2,4-diclorofenoxiaético.....	17
Figura 1.2.	Proceso fotocatalítico en un semiconductor.....	28
Figura 1.3.	Estructura de bandas y distribución de electrones. (a) metal a 0 K, (b) semiconductor intrínseco a 0 K. Esquema simplificado para el semiconductor intrínseco (c) a 0 K y (d) a $T \gg 0$ K.....	33
Figura 2.1.	Esquema de preparación del TiO_2 por el método sol-gel.....	52
Figura 2.2.	Esquema de preparación del precursor de ZnO y su incorporación al TiO_2 para formar el ZnO- TiO_2	54
Figura 2.3.	Difracción de rayos X producida por un cristal.....	61
Figura 2.4.	Configuración del difractómetro utilizado para las mediciones.....	62
Figura 2.5.	Esquema de la configuración de un MEB.....	64
Figura 2.6.	Esquema de la configuración de un MET.....	67
Figura 2.7.	Espectro de reflectancia difusa.....	72
Figura 2.8.	Función Kubelka-Munk en función de la energía. La extrapolación al eje de abscisas permite obtener la energía de la banda prohibida.....	73
Figura 2.9.	Atenuación de un haz de radiación por una muestra absorbente.....	75
Figura 2.10.	Diagrama general del sistema de reacción, utilizado en este trabajo.....	83
Figura 3.1.	Difractogramas de los materiales obtenidos por sol-gel utilizando diferentes catalizadores de hidrólisis.....	91
Figura 3.2.	Difractogramas de TiO_2 preparado con HNO_3 y con la incorporación de Zn como impureza.....	94
Figura 3.3.	Difractogramas de TiO_2 obtenidos por el método coloidal utilizando diferentes ácidos.....	96

Figura 3.4.	Difractogramas de TiO_2 obtenidos por el método coloidal incorporando un segundo semiconductor como impureza.....	97
Figura 3.5.	Micrografías de TiO_2 obtenidas por sol-gel con diferentes catalizadores de hidrólisis.....	100
Figura 3.6.	Micrografías de TiO_2 preparado con HNO_3 y con la incorporación de Zn como impureza.....	101
Figura 3.7.	Análisis por dispersión de energía del TiO_2 preparado con HNO_3 al cual se le incorporó 5 % de ZnO	102
Figura 3.8.	Micrografías de TiO_2 obtenidos por el método coloidal utilizando diferentes ácidos.....	103
Figura 3.9.	Micrografías de TiO_2 obtenidos por el método coloidal incorporando 1% de A (A = ZnO , Ga_2O_3 o GeO_2).....	104
Figura 3.10.	Macrofotografía de MET de la muestra de TiO_2 tratada a 400°C	106
Figura 3.11.	Microfotografías de MET, de las muestras de TiO_2 , calcinadas a 400°C y sintetizadas a sin catalizador de hidrólisis.....	107
Figura 3.12.	Espectros de reflectancia de UV-Vis de los compuestos de TiO_2 preparados con diferentes catalizadores de hidrólisis.....	110
Figura 3.13.	Espectros de reflectancia de UV-Vis de los compuestos de TiO_2 con HNO_3 y con la incorporación de ZnO como impureza.....	112
Figura 3.14.	Espectros de reflectancia de UV-Vis de los compuestos de TiO_2 con HNO_3 y con la incorporación de ZnO , GeO_2 y Ga_2O_3 como impureza.....	114
Figura 3.15.	Curva de Fotólisis del ácido 2,4-diclorofenoxiacético....	118
Figura 3.16.	Curva de Degradación del ácido 2,4-diclorofenoxiacético con luz ultravioleta usando TiO_2 con HNO_3 como fotocatalizador.....	119
Figura 3.17.	Gráficas de degradación fotocatalítica del ácido 2,4-diclorofenoxiacético bajo luz ultravioleta.....	120

Figura 3.18.	Gráficas de degradación fotocatalítica del ácido 2,4-diclorofenoxiacético bajo luz ultravioleta utilizando compuestos ZnO-TiO ₂	122
Figura 3.19.	Gráficas comparativas de la degradación fotocatalítica del ácido 2,4-diclorofenoxiacético bajo luz UV.....	123
Figura 3.20.	Gráficas de degradación fotocatalítica del ácido 2,4-D bajo luz UV utilizando TiO ₂ obtenido por el método coloidal utilizando diferentes ácidos como catalizadores de hidrólisis.....	126
Figura 3.21.	Gráficas de degradación fotocatalítica del ácido 2,4-D bajo luz UV utilizando compuestos A-TiO ₂ obtenidos por el método coloidal.....	128

Capítulo 1

Introducción

Capítulo 1

Capítulo 1

Introducción

Introducción

1.1. Introducción General

El progreso de la catálisis se ha convertido en los últimos años en una prioridad para el desarrollo económico de los países del primer mundo, porque sólo así se podrán mantener las ventajas tecnológicas y el dominio sobre los demás países, ya que el 80% de los procesos químicos y el 85% de los procesos de transformación del petróleo son procesos catalíticos. Estas cifras engloban a los procesos químicos en general, que involucran a sectores como son: petroquímicos, de combustibles, poliméricos, de química fina y farmacéuticos, así como las tecnologías del sector ambiental. Por ello la catálisis debe ser considerada un sector estratégico. En el año 2007 la cifra global en el mercado mundial de catalizadores fue de 13,000 millones de dólares. En suma, los procesos catalíticos y los catalizadores tienen un impacto económico y estratégico importante, que se refleja en los diversos bienes y servicios para la sociedad. Adicionalmente, la investigación científica sobre la catálisis se extiende a otras disciplinas más allá del fenómeno catalítico, por ejemplo la ciencia de los materiales, los mecanismos de reacción, la Físico-Química de superficies, etc. [1].

La catálisis es un fenómeno clave en las transformaciones químicas. En 1895 Ostwald formuló la definición del catalizador. “Un catalizador es aquella sustancia que acelera la velocidad de una reacción química sin afectar el equilibrio termodinámico y sin consumirse”. Aparte de acelerar las reacciones, los catalizadores tienen la propiedad de influir en la selectividad de las reacciones químicas de manera que se puedan obtener productos completamente diferentes a partir de un mismo precursor, al cambiar el sistema catalítico. Industrialmente, este control de las reacciones es inclusive más interesante que la actividad catalítica [2,3].

Una de las áreas de investigación en catálisis más importantes para nuestra sociedad es la catálisis ambiental. La cual experimenta una fuerte transición partiendo del abatimiento hasta llegar a la prevención en las emisiones de contaminantes.

Con el crecimiento de la población se ha hecho necesario la obtención de más satisfactores y el movimiento de ellos, dando origen a un mayor número de contaminantes. Por ejemplo la utilización de más vehículos automotores, ha llevado al aumento paulatino de la emisión de contaminantes de post-combustión, mientras que en la industria química se ha proliferado un mayor número de residuos tóxicos para la salud entre los que se encuentran pesticidas y colorantes entre otros.

Con esta evolución de la sociedad se han ido presentando diferentes problemas relacionados al uso del agua. Los países desarrollados se han enfrentando uno a uno con los diferentes problemas vinculados con la contaminación biológica, los niveles de metales pesados, el uso intensivo de nutrientes, y los contaminantes orgánicos a niveles de ultra-traza. En contraste, los países en desarrollo están en situación más complicada.

Las tecnologías que se basan en la destrucción fotocatalítica de los contaminantes orgánicos, y que pueden también remover contaminantes metálicos, constituyen una herramienta de reciente desarrollo, para brindar soluciones a algunos problemas como la descontaminación de aguas en comunidades poco desarrolladas o para el tratamiento de efluentes de algunos procesos industriales. La remoción fotocatalítica de contaminantes (RFC) es una de las llamadas Tecnologías Avanzadas de Oxidación (TAO), que buscan transformar cuantitativamente la materia orgánica en dióxido de carbono, logrando así la mineralización completa de los contaminantes orgánicos. Esta mineralización se basa en el potencial de producir radicales hidroxilo, especies altamente oxidantes, en cantidades suficientes para mineralizar materia orgánica a dióxido de carbono, iones inorgánicos y agua, generalmente con ayuda de radiación ultravioleta.

La RFC es adecuada para la purificación del aire y del agua en ciertas condiciones, e incluso ha sido explorada la posibilidad de remediación de suelos contaminados. Para el caso específico del agua, la RFC apunta

básicamente hacia dos problemas. El primero es el tratamiento de efluentes industriales de volúmenes no muy grandes, ya sea para permitir su descarga a los cursos naturales de agua, o para permitir su reutilización en el proceso industrial, minimizando los volúmenes totales de agua consumidos. Muchas industrias de la región recurren a un uso intensivo del agua, lo que llega a perturbar el comportamiento de los cursos superficiales y de las aguas subterráneas, ya sea por contaminación, o por deterioro de las condiciones naturales del acuífero. Por lo tanto, la fotocátalisis se presenta como una alternativa económica, simple y con bajos requerimientos operativos, para el tratamiento de aguas de consumo para pequeñas comunidades aisladas.

Desde el punto de vista económico los atractivos de la tecnología por fotocátalisis son muchos: ya que en el caso más ideal, se podrá activar con energía solar, además el contaminante orgánico se destruye totalmente por lo que no hay problemas de disposición posterior de residuos del proceso industrial. Aunado a lo anterior se emplea como insumo básico una sustancia de bajo costo y no-tóxica, el dióxido de titanio (TiO_2). A estas potencialidades se les deben oponer sus limitaciones como: un proceso relativamente lento, que se vuelve apreciablemente más caro cuando se recurre a lámparas ultravioletas como fuente de luz. Sin embargo, los RFC se pueden proyectar como una alternativa para el tratamiento del agua en comunidades pequeñas donde no se requieren grandes volúmenes de consumo. En el caso de poblaciones urbanas grandes se recomienda la combinación de RFC con algún otro tipo de

tecnologías convencionales (carbón activado, cloración, tratamiento bacteriológico, osmosis inversa, etc.).

A nivel mundial los ecosistemas acuáticos son los más afectados debido al alto contenido de sustancias químicas empleadas en la prevención de plagas durante la década de los 60's. Este proceso se inicializa cuando la molécula activa es arrastrada por el agua empleada en los campos de cultivo hasta ríos y mares donde se introduce en las cadenas alimenticias provocando la muerte de las diferentes formas de vida, las cuales son necesarias para preservar el balance de los ecosistemas. Debido a sus características químicas, los plaguicidas son contaminantes persistentes que resisten en grado variable la degradación fotoquímica, química y bioquímica, por lo que su vida media en el ambiente puede ser elevada [4,5]. La aplicación de plaguicidas sintéticos ha sido una práctica rutinaria en la agricultura en los últimos cincuenta años. El uso indiscriminado que en el pasado se ha dado a estos compuestos, ha provocado que en la actualidad se detecten residuos de estos en el ambiente y se asocien con riesgo potencial a la salud pública [6].

En los últimos años se han identificado residuos de los plaguicidas en todos los compartimientos ambientales (aire, agua y suelo), de todas las regiones geográficas del planeta incluyendo aquellas muy remotas al sitio original de su liberación ambiental, como lo son océanos, desiertos y zonas polares. Igualmente se ha constatado su presencia en organismos de todos los niveles tróficos, desde el plancton hasta las ballenas y los animales del ártico. Estos

compuestos se bioacumulan en numerosas especies y se biomagnifican a través de todas las redes tróficas del mundo. Los seres humanos no están exentos de esta contaminación y los plaguicidas se han podido identificar en diversos tejidos y secreciones humanas, inclusive de los habitantes de regiones muy aisladas [7].

En el grupo de los plaguicidas se encuentra una gran gama de sustancias químicas. Algunos de ellos son solubles en agua, otros se usan en suspensión, disueltos en compuestos orgánicos, en polvo, etc. No obstante, la mayoría de ellos se disuelven, suspenden o emulsifican en agua antes de aplicarse y la cantidad de agua residual que producen varía mucho dependiendo de la naturaleza y el manipulado que se hace en los diferentes procesos, como el enjuagado y limpieza de los tanques de los equipos de pulverización, vertido de los sobrantes de las aplicaciones, reciclado de los envases, etc. Además de la gran cantidad de residuos de plaguicidas generados en la agricultura, existe también una enorme cantidad de residuos provenientes de las industrias que producen los ingredientes activos y, especialmente de los lugares donde estos son almacenados, mezclados con el resto de compuestos que componen el formulado, y envasados [8].

La destrucción de plaguicidas residuales en agua se ha mostrado como uno de los mejores campos de aplicación de la tecnología de fotocátalisis solar ya que esta técnica puede tratar tanto disoluciones de baja concentración de compuestos puros como suspensiones de formulaciones comerciales

multicomponentes. En la actualidad, se ha ensayado ya la degradación mediante fotocátalisis con TiO_2 de más de un centenar de plaguicidas [9,10]. Entre ellos, los más ampliamente estudiados son los organoclorados, organofosforados, carbamatos, tiocarbamatos, triazinas, etc. Este tema ha sido profundamente estudiado en la Plataforma Solar de Almería.

En 1992 el Instituto Nacional de Estadística Geografía e Informática (INEGI) reportó que en México aun se usa el 60% de los 22 plaguicidas más perjudiciales para la salud y el medio ambiente. De estos plaguicidas 42% se fabrican en el país. Un ejemplo es el ácido 2,4-diclorofenoxiacético ó 2,4-D, el cual se encuentra entre los herbicidas que están prohibidos en los países desarrollados debido a su alta toxicidad mientras en México aun es permitido su uso.

Hasta ahora el semiconductor más empleado en trabajos de fotocátalisis es el dióxido de titanio (TiO_2), el cual es un producto no tóxico, de bajo costo y químicamente estable [11-13]. Sin embargo, este material tiene una desventaja: solamente puede ser activado en el intervalo de la luz ultravioleta (UV), y para efectos de aplicación su potencial estaría muy limitado puesto que la radiación UV solo representa el 5% de la energía solar [14,15]. Por lo tanto uno de los principales intereses de este trabajo es mejorar la eficiencia del TiO_2 a través de su impurificación al incorporar a la estructura diferentes átomos que generaran nuevos niveles en la banda de conducción o de valencia del semiconductor reduciendo con eso la energía necesaria para su activación.

Para lograr este propósito se ha trabajado en la síntesis del TiO_2 por dos métodos: sol-gel y coloidal con la finalidad de analizar la influencia del método de preparación sobre las propiedades superficiales, cristalográficas, texturales y ópticas. En este trabajo se decidió estudiar el efecto de los diferentes catalizadores de hidrólisis (ácido nítrico, ácido acético y ácido fosfórico) sobre las propiedades ópticas, estructurales, texturales y fotocatalíticas del TiO_2 y posteriormente compararlas con el TiO_2 comercial (P25). Una vez definido el semiconductor más eficiente por la vía de sol-gel se procedió a sintetizarlo por la ruta coloidal para obtener nanopartículas con tamaño y formas bien definidas, buscando mejorar aun más sus propiedades.

Adicionalmente, buscando mejorar la actividad fotocatalítica del TiO_2 , se le impurifico con diferentes semiconductores de menor valencia (Zn^{+2} , Ga^{+3} , Ge^{+4}) con el objetivo de observar la dependencia de sustituir, átomos de titanio con elementos de menor valencia.

Para poder trabajar los fotocatalizadores en el espectro visible se ha impurificado el TiO_2 por medio de la incorporación de diferentes concentraciones de ZnO , Ga_2O_3 ó GeO_2 en la estructura como donantes de electrones para reducir los niveles de energía y permitir su activación con menor energía bajo el concepto de que dependiendo de cuáles son las especies portadoras de carga en el semiconductor se clasifican de la siguiente forma: un semiconductor es tipo-n cuando predominan los electrones como portadores de carga libres, y de tipo-p si los portadores libres mayoritarios son

los huecos. Las impurezas, que mejoran la conductividad, en un semiconductor tipo-n son las que aportan niveles donadores de electrones y en uno tipo-p los que añaden estados aceptores de electrones.

Los objetivos de este trabajo, se enfocan principalmente a, proponer un sistema fotocatalítico capaz de responder a la eliminación de las sustancias orgánicas en fase acuosa, lo que trae consigo lo siguiente:

De los resultados de las pruebas de degradación fotocatalítica y la discusión de la correlación de

a) La búsqueda y optimización de un fotocatalizador que pueda degradar las sustancias orgánicas y convertirlas principalmente a CO_2 .

b) Proporcionarle a este sistema fotocatalítico una mayor actividad química.

Para lograr los objetivos arriba mencionados, este trabajo de investigación se desarrollo en 4 capítulos.

En el primer capítulo, se muestra una cronología de los avances en la eliminación de contaminantes orgánicos por la vía fotocatalítica además de la revisión de los conceptos fundamentales que involucran a la fotocatálisis y una breve descripción del herbicida a degradar en este trabajo.

El segundo capítulo esta dedicado a la descripción de los métodos de preparación del TiO_2 (método de sol-gel y método coloidal), los principios y

justificación de las diferentes técnicas de caracterización empleadas para el estudio de los semiconductores y la descripción del sistema experimental diseñado para medir la actividad fotocatalítica.

En el capítulo 3, se muestran los resultados obtenidos en las caracterizaciones realizadas a los fotocatalizadores por las técnicas de DRX, MEB, MET, UV-VIS y fisisorción de nitrógeno (N_2) además de los resultados de las pruebas de degradación fotocatalítica y la discusión de la correlación de éstos.

En el capítulo 4 se presentan las conclusiones generales más importantes obtenidas durante el desarrollo del trabajo de esta tesis de maestría.

El agua potable es no sólo para y bebida, sino también el elemento central de todos los procesos vitales, sociales, y económicos en el mundo del siglo veinte de agua. Este solo está en una demanda el desarrollo de una sociedad de consumo que implica el aumento de actividades recreativas y agro-industriales. Estas actividades generan una enorme diversidad (1-270 000) de los subproductos contaminados químicos que llegan en cantidades enormes al cuerpo de agua por medio de ríos, lagos, océanos, por donde en peligro la salud humana. Según natura del agua, estos subproductos, más pronto se transforman en contaminantes.

1.2. Antecedentes

1.2.1. Contaminación del Agua

Uno de los principales problemas ambientales que enfrenta la humanidad es la escasez de fuentes de agua con la calidad adecuada para el consumo humano. A pesar de que nuestro planeta se compone del 70% de agua, solo el 3% de ésta es agua dulce, pero el 2 % de la misma esta congelada en los polos, por lo tanto solo el 1% es adecuado para potabilizar para nuestro consumo [8,16]. A este problema se suma el incremento continuo de demanda de agua potable para una población con crecimiento exponencial y **la contaminación desmedida de las fuentes de agua existentes.**

El agua potable es no sólo rara y limitada, sino también el elemento central de todos los procesos vitales, sociales, y económicos en el marco del ciclo cerrado de agua. Este ciclo está en crisis debido al desarrollo de una sociedad de consumo que implica el aumento de actividades industriales o agro-industriales. Estas actividades generan una enorme diversidad (~200,000) de las sustancias comercializadas químicas que llegan en cantidades enormes al ciclo de agua por medio de caminos diferentes, poniendo en peligro el equilibrio frágil natural del cual todos los animales, incluyendo al hombre, son tributarios.

Uno de los fenómenos más alarmantes es la acumulación creciente de sustancias antropogénicas de un ciclo perturbado y sobrecargado. La situación empeora por la carencia, o la insuficiencia, de sistemas de purificación de agua capaces de disminuir la concentración de sustancias tóxicas, lo cual representa un riesgo crónico.

Se puede decir que las aguas negras mal tratadas conducen inevitablemente a un deterioro de la calidad de las fuentes de agua y por consiguiente, del agua potable. Por tal razón es necesario reforzar las estrategias de purificación de agua para contrapesar los problemas ambientales.

1.2.2. Plaguicidas en el agua

El uso desmedido de plaguicidas en el pasado y presente, ha provocado que en la actualidad se detecten residuos en el ambiente y se asocien con riesgos potenciales de salud pública. Los informes de la Organización de Naciones Unidas estiman que de todos los herbicidas empleados en actividades agrícolas, el 1% alcanza sus objetivos en los cultivos; el resto ha sido identificado en los compartimentos ambientales, suelo, aire y principalmente cuerpos de agua. Así la presencia de plaguicidas en el aguas superficiales (lagos, ríos, sistemas lagunares, etc.) es básicamente debido a los fenómenos de arrastre, escurrimiento del paso del agua por suelos contaminados con este

tipo de compuestos. Además por lixiviación, estos compuestos alcanzan las aguas subterráneas. Causando daños severos e irreversibles a la población consumidora del líquido proveniente de cuerpos de agua contaminada con estos compuestos tóxicos. [17].

Por otro lado, la contaminación del agua por plaguicidas conlleva también a problemas técnicos a nivel de tratamiento y potabilización del líquido, dado que los procesos convencionales: sistemas biológicos, coagulación – floculación, filtración y oxidación con cloro no son capaces de eliminar u oxidar totalmente los plaguicidas [10]. En este sentido, en los últimos años se han realizado intentos a través de estudios de investigaciones, para establecer un proceso de tratamiento de aguas superficiales y subterráneas con plaguicidas; los cuales a pesar de los avances tecnológicos aun presentan inconvenientes en cuanto a eficiencias y remoción. Por ejemplo, esta reportado que para un sistema de tratamiento constituido por una etapa de coagulación y de floculación seguida de una decantación, solo es capaz de eliminar menos del 20% lo que resulta ineficiente para eliminar los plaguicidas y en particular para eliminar las triazinas presentes en los efluentes. La filtración rápida a base de arena, su efecto es la eliminación de plaguicidas es casi nulo. Sin embargo con una segunda etapa de filtración lenta (0.5m/h) se mejoran éstos resultados alcanzado una eliminación de menos de 45%. [18,19].

La adsorción sobre carbón activado es otra técnica que comúnmente se utilizan para eliminar plaguicidas del agua. El carbón activado en polvo (CAP)

se utiliza en dosis de 10 a 50 g/m³ de agua. Sin embargo estas dosis varían en función de las propiedades adsorbentes del CAP, de las características del agua a tratar, del tiempo de contacto así como del tipo y concentración del plaguicida. La filtración sobre carbón activado granular (CAG) es realizado en una segunda etapa de la filtración. Las eficiencias de eliminación de plaguicidas reportado con los filtros no es menor a 80%. Para el caso de remoción de la atrazina, las capacidades de adsorción de los filtros varían de 0.01 a 0.08 mg/g de CAg en aguas donde la concentración media del carbón orgánico disuelto es de 0.5 a 6 mg.L⁻¹.

Otras de las alternativas de tratamiento que ha sido analizada para la degradación de plaguicidas, es la aplicación de la biotecnología. La aplicación de cepas puras y consorcios microbianos en la degradación de plaguicidas se llevó a cabo por una amplia variedad de sustratos. En algunos casos, los porcentajes de degradación obtenidos aplicando este tipo de procesos biológicos son de hasta 95% o mineralización de hasta 79% [20]. A pesar de los resultados alentadores esta tecnología presenta inconvenientes como largos tiempos de procesos (>200 h) y la necesidad de etapas prolongadas de adaptación de microorganismos al ambiente tóxico. El primer factor es un inconveniente relativamente menor, puesto que dichos tiempos son comparables a los tiempos de aplicación de procesos biológicos a la degradación de otros contaminantes menos recalcitrantes que los plaguicidas. El segundo factor, sin embargo, es un serio inconveniente, puesto que involucra largos periodos de adaptación de los microorganismos a las condiciones

adversas. Además restringe el sistema de tratamiento a los contaminantes para los cuales se ha llevado a cabo la adaptación de la cepa; así también se restringe a un sistema bajo condiciones ambientales muy estrictas o controladas, alejadas de la realidad.

Como se ha establecido, el tratamiento de aguas conteniendo plaguicidas no ha sido fácil con los métodos convencionales existentes, en respuesta a esta problemática, hoy en día las investigaciones se orientan al desarrollo de nuevas tecnologías de tratamiento para eliminar o degradar estos compuestos tóxicos en el agua. Este trabajo de investigación, se orienta al desarrollo de tecnologías para oxidación de compuestos recalcitrantes presentes en el agua, denominadas *Procesos de Oxidación Avanzada (POA)* o *AOP's por sus siglas en ingles*. La originalidad de estos procesos es el acoplamiento de dos o más agentes oxidantes (O_3/pH , O_3/H_2O_2 , Fe^{2+}/H_2O_2 , O_3/Cat , H_2O_2/UV , O_3/UV , etc.) con la finalidad de generar radicales hidroxilos (OH^\cdot), principales causantes de la oxidación completa de compuestos recalcitrantes o no biodegradables presentes en el agua, entre ellos los plaguicidas [21-23].

1.2.2.1 Ácido 2,4-diclorofenoxiacético

El ácido 2,4-diclorofenoxiacético conocido por su nombre común como 2,4-D es un plaguicida que se le clasifica dentro del grupo de los herbicidas, el cual se encuentra dentro de la familia de los fenoxi o fenoxiacéticos o clorofenólicos

[24]. Su fórmula química es $C_8H_6Cl_2O_3$ y su estructura se representa de la siguiente manera:

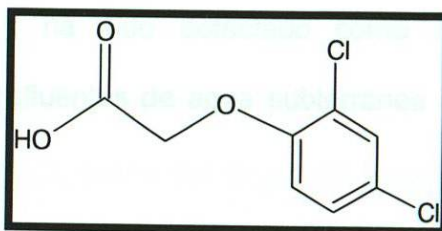


Figura 1.1. Estructura química del ácido 2,4-diclorofenoxiaético [25].

Dicho herbicida es uno de los más usados en México y el tercer herbicida más ampliamente utilizado en Norteamérica en los sectores agrícola, industrial y urbano, destacando principalmente en el sector agrícola para el control de maleza de hoja ancha. También se usa ampliamente en el césped, los parques, campos de atletismo, campos de golf, estanques y lagos, y para despejar los caminos y las vías férreas. En Estados Unidos se halla registrado para fumigaciones aéreas y terrestres [24,26].

El 2,4-D es un herbicida sistémico debido a que se absorbe por las hojas o la raíz y se transporta por la savia a todo el cuerpo alcanzando los tejidos internos y partes no rociadas. Se acumula en las regiones de crecimiento e induce malformaciones que matan a la planta. Es considerado uno de los primeros herbicidas “selectivos” pues mata más a las plantas de hoja ancha y causa poco daño a los de hoja angosta; se ha usado para controlar malezas de hoja ancha, anuales y perennes [24].

Sin embargo, este herbicida es considerado potencialmente peligroso tanto para animales como para el ser humano. Su biodegradabilidad es extremadamente baja y ha sido detectado como uno de los mayores contaminantes tanto en efluentes de agua subterránea como en efluentes de agua superficial [26].

En ambientes acuáticos los microorganismos y la fotólisis son las causas principales de la degradación del 2,4-D. Los residuos de 2,4-D pueden detectarse hasta seis meses más tarde en aguas tranquilas. La vida media del 2,4-D en el agua varía entre 10 y 50 días, sin embargo en un estudio realizado en China, aproximadamente el 80% del herbicida aplicado permanecía en el agua que se recogió en cuatro ríos, después de 56 días, sin ninguna degradación significativa, lo cual representa un problema mayor ya que algunos de los productos de la degradación incompleta del 2,4-D como el 2,4-diclorofenol siguen siendo fuertes contaminantes de los cuerpos de agua [24, 26].

En cuanto a su toxicidad la Organización Mundial de la Salud (OMS) ubica al 2,4-D en la clase II: “moderadamente peligroso”. En Estados Unidos está considerado como un “plaguicida de uso restringido” (que sólo puede ser comprado y utilizado por aplicadores certificados). En la clasificación de toxicidad de la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (EPA) ocupa un rango que va desde la Clase I hasta la Clase III (en una escala de I a IV, en la que I corresponde a la mayor toxicidad). Aunque la LD_{50} del 2,4-D

sugiere que sólo es moderadamente tóxico, está etiquetado como altamente tóxico debido a incidentes relacionados con grave irritación de la piel y de los ojos entre trabajadores agrícolas. La Agencia Internacional de la Investigación sobre el Cáncer (que forma parte de la OMS) coloca a todos los herbicidas clorofenoxi, incluido el 2,4-D, dentro del Grupo 2B: posiblemente carcinogénico para los seres humanos. La exposición a este químico se cree que causa linfoma No-Hodgkin además es neurotóxico. Se absorbe con facilidad a través de la piel o por inhalación y puede causar daños al hígado, a los riñones, a los músculos y al tejido cerebral. El consumo oral de cantidades elevadas (100 a 300mg/kg de peso corporal para los mamíferos) y la absorción a través de la piel pueden causar la muerte. Adicionalmente puede causar mutación genética y es un alterador del sistema hormonal [24].

A pesar de todo lo anterior en México se sigue permitiendo el uso del 2,4-D con una regulación escasa en el uso del mismo donde la normatividad más estricta es el límite máximo permisible en agua potable (30 ppm). Incluso México es uno de los mayores productores del herbicida en América Latina [24,27,28]. Por el contrario países como Canadá, Estados Unidos, Argentina y Brasil han puesto fuertes restricciones al uso del 2,4-D, incluso algunos estados de la Unión Americana han cambiado sus niveles máximos permisibles de 70 ppb a 7 ppb. La justificación principal de la medida es que el límite actual se basa en la dosis de ingesta diaria de un adulto y no de un niño, que toma agua seis veces más que un adulto [24].

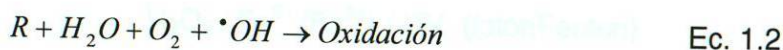
1.2.3. Procesos de Oxidación Avanzada

En los últimos años se ha producido una rápida evolución de la investigación científica encaminada a la protección del medio ambiente debido a los fuertes problemas de contaminación del agua, aire y suelo como resultado de las actividades industriales. Y por la aparición de nuevas exigencias sociales políticas y legislativas en la mayoría de los países desarrollados [29]. En consecuencia hoy en día se busca métodos más eficientes en la eliminación de contaminantes.

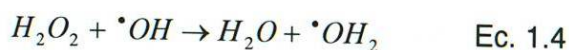
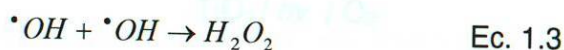
Una de las principales líneas de investigación que más se han desarrollado son los métodos de destrucción química, llamados también Procesos Avanzados de Oxidación. Estos métodos hacen uso de diferentes sistemas reactivos, como la catálisis y la fotoquímica, que se basan en el diseño y construcción de sistemas para el aprovechamiento de la luz, de reactores fotoquímicos y métodos de preparación de nuevos materiales semiconductores que se emplean bajo condiciones estándar de presión y temperatura.

Una característica común de estos procesos, es que se basan en la producción de radicales ($\cdot\text{OH}$) [29-31]. Este radical es el principal responsable de la oxidación de la materia orgánica presente en disolución, puede participar en ésta por medio de 5 mecanismos diferentes [32]:

- La abstracción del hidrógeno que se refiere a la interacción de los radicales hidroxilo ($\cdot\text{OH}$) con los compuestos orgánicos (HRH), produciendo el radical ($\text{RH}\cdot$) al eliminar el hidrógeno. Este último radical reacciona rápidamente con el oxígeno disuelto para formar un peroxoradical orgánico ($\text{RHO}_2\cdot$), el cual es altamente inestable. Con esto se da paso a las reacciones de oxidación térmica que liberan al radical $\text{R}\cdot$, este reacciona con el oxígeno y radicales $\cdot\text{OH}$ libre en solución, oxidándose así el radical orgánico:

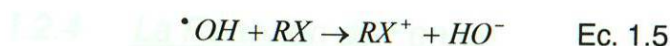


- La reacción radical-radical, se produce por la alta concentración de radicales hidroxilo en solución, y se dimerizan en H_2O_2 (Ec. 1.3) Si se utiliza un exceso de H_2O_2 , los radicales OH producirá un radical $\text{HO}_2\cdot$, que es mucho menos reactivo y no contribuye a la oxidación de la materia orgánica en disolución.



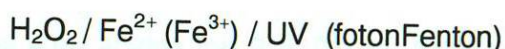
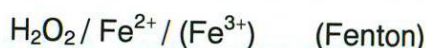
- La adición electrofílica consiste en la adición de los radicales $\cdot\text{OH}$ a las moléculas orgánicas con enlaces π , liberando el radical orgánico.

- La reacción de transferencia de electrones, consiste en la reducción del radical hidroxilo ($\cdot\text{OH}$) al anión hidróxido por acción del sustrato orgánico:

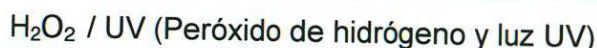
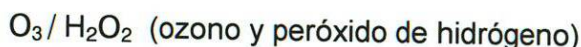


En los últimos años, los PAO más utilizados para aplicaciones ambientales son:

1. Fenton



2. Fotooxidación



3. Fotocatálisis

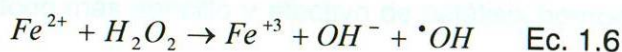


Debe tenerse en cuenta, que los POA se han utilizado ampliamente cuando las cargas orgánicas contaminantes de los residuos son inferiores a 5.0 g/L de DQO. En el caso de las técnicas indicadas en los incisos 1 y 2, pueden

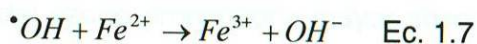
emplear mayores cantidades de H_2O_2 u O_3 , que son reactivos de alto costo, lo cual encarece el tratamiento [29].

1.2.4 La Reacción de Fenton

La reacción de Fenton es un proceso de oxidación propuesto por H. J. H. Fenton en 1894 para la oxidación de ácido tartárico [32]. El método consiste en la adición de peróxido de hidrógeno a sales de hierro en disolución para producir radicales hidroxilo (OH^\bullet), dando como resultado uno de los agentes oxidantes más potentes a pH ácidos (pH 3-5) [30.31, 34-38].



En la ecuación anterior se observa la formación de los radicales hidroxilos, que se producen por la descomposición del peróxido de hidrógeno por efectos del hierro, el cual cambia de estado de Fe^{2+} a Fe^{+3} . Los radicales hidroxilo son fuertes agentes oxidantes, sin embargo la sola acción de los radicales hidroxilo puede no ser suficiente para la oxidación de los contaminantes orgánicos en disolución. En el proceso Fenton, después que el Fe^{2+} descompone al H_2O_2 , los radicales $\bullet OH$ siguen reaccionando con el Fe^{2+} remanente en disolución, hasta que éste se convierte totalmente a Fe^{+3} , además de oxidar a la materia orgánica presente (RH) obteniendo los productos de la reacción.



Algunos autores han utilizado también la combinación inicial Fe^{+3}/H_2O_2 para el proceso de Fenton, sin embargo han obtenido resultados menos favorables en la mineralización de contaminantes orgánicos respecto a los obtenidos cuando la reacción que inicia con la combinación de Fe^{+2}/H_2O_2 [39].

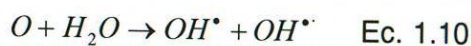
Una de las ventajas del reactivo de Fenton es que no necesita energía externa para descomponer al peróxido de hidrógeno en sus radicales hidroxilos, haciéndolo un método más sencillo y efectivo de catálisis homogénea [31]. Sin embargo, ya en la práctica una de las principales desventajas es la limitación que impone el control de la exotermia de la reacción. Además a medida que los volúmenes de contaminantes orgánicos son mayores, la eficiencia del tratamiento disminuye por el incremento de costos tanto de capital como operativos.

1.2.5. La fotooxidación

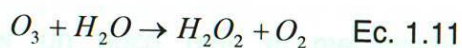
La combinación de ozono (O_3) con luz UV es uno de los métodos avanzados de oxidación más utilizados para la descontaminación y desinfección de agua para consumo humano, existiendo actualmente en el mercado varios

sistemas de desinfección de aguas con esta técnica. Comparada con el H_2O_2 , el espectro de absorción del ozono proporciona mayor absorción a longitudes de onda de 200-310 nm [31].

Varios autores han propuesto mecanismo de reacción de la descomposición del ozono (O_3) por inducción de la luz en sistemas acuosos. Estos mecanismos proponen la homólisis del O_3 y la subsecuente producción de radicales hidroxilo ($\cdot OH$) por la reacción de un átomo de oxígeno (O) liberado con agua ($h\nu < 310$ nm).



Se observa que el ozono fotocatalizado, disuelto en agua, favorece la generación de peróxido de hidrógeno. Esto constituye otra fuente de radicales $\cdot OH$ para el proceso de oxidación. [29,31]



Dentro de los problemas que presenta el uso del ozono, se encuentra su baja solubilidad en agua y su baja capacidad de transferencia de masa en los procesos en los que es utilizado. Estos factores afectan en algunos casos, al uso y desarrollo de la técnica O_3/UV . También debe tenerse en cuenta la posibilidad de que se desarrollen reacciones secundarias que se pueden

generar como intermediarios de reacción durante la reacción de oxidación, disminuyendo la eficiencia del proceso. Se han reportado varios estudios sobre la aplicación de esta técnica, por ejemplo en la reducción del COT de muestra de ácidos húmicos, en la degradación del fenol, ácidos nafténicos y mutilencloruro [32].

1.2.6. Fotocatálisis Heterogénea

Se entiende como fotocatalisis heterogénea al proceso que implica la utilización conjunta de la luz ultravioleta y un material sólido orgánico semiconductor para promover una transformación química. La radiación incidente que inicia esta secuencia de transformaciones pertenece a una región de longitudes de onda (luz visible o luz ultravioleta) que será absorbida preferentemente por un semiconductor (o fotocatalizador), más que por el sustrato de interés. Contrariamente a lo que podría deducirse, la luz no actúa como catalizador, si no como activador o inductor de la catálisis, consumiéndose en el proceso [30, 40-43].

Para comprender un poco más el mecanismo de la fotocatalisis heterogénea, es necesario tener en cuenta la estructura energética de los semiconductores. Los sólidos cristalinos, desde el punto de vista cuántico poseen diferentes niveles energéticos (orbitales) en los cuales se encuentran alojados los electrones que los componen. Al combinarse los orbitales atómicos discretos de energía similar de los diferentes átomos del cristal, se obtienen

orbitales deslocalizados en todo el sólido, los cuales se agrupan en continuidades energéticas llamadas bandas [40-44].

Los niveles energéticos resultantes de la combinación de orbitales atómicos se agrupan en dos bandas diferentes, las cuales están separadas por un espacio que define los diferentes tipos de materiales (conductores, semiconductores y aislantes), esto es, la banda de conducción (BC), formada por los orbitales ocupados por los electrones de valencia, y la banda de valencia (BV), formada por los orbitales asociados al primer estado excitado vacíos de electrones. En los materiales conductores, las BC y BV se solapan. En los materiales semiconductores y aislantes se extiende a una zona de alta energía en la que no existen orbitales y es inaccesible para los electrones, esta zona recibe el nombre de banda prohibida (BP) o gap y su amplitud oscila entre 1 y 4 eV para el primer tipo de materiales.

En la figura 1.2 se muestra el esquema del fenómeno de la fotocatalisis. Donde el semiconductor puede conducir electricidad, debido al aumento de la energía térmica por la incidencia de un fotón de luz de energía igual o superior a la BP, provocando la promoción de un electrón (e^-) de la BV a la BC, dejando una vacancia en la primera, con una carga formal positiva que recibe el nombre de hueco (h^+). Ambos portadores de carga, electrón y hueco, pueden moverse libremente en sus respectivas bandas. Aunque si existe un campo eléctrico se desplazarán en sentidos opuestos como consecuencia del diferentes signo de su carga [28,29]. Estas partículas cargadas eléctricamente migran rápidamente

a la superficie del semiconductor donde son atrapadas y facilitan una reacción de oxido-reducción en presencia de oxígeno [30, 31, 43-46].

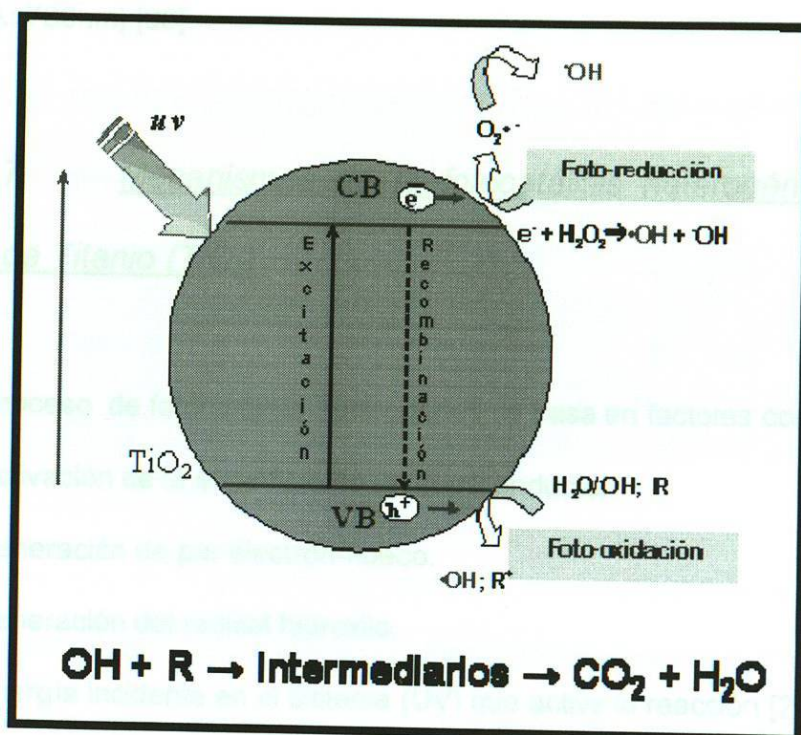


Figura 1.2. Proceso fotocatalítico en un semiconductor.

Respecto a la fuente de luz necesaria para los procesos de fotocatalisis, la luz ultravioleta (UV), puede aprovecharse del sol, como fuente natural y de fuentes artificiales con el uso de lámparas comerciales de xenón, mercurio, etc. Siendo mas concretos se sabe que el sol irradia una potencia de 3.80×10^{23} kw, de los cuales la tierra intercepta 1.7×10^{14} Kw; la mayor parte de esta potencia llega a la tierra por radiación y el 99% de la misma esta comprendida entre las longitudes de onda de 276 y 4960 nm. Del total de la energía asociada a la radiación solar, tomando el espectro considerado como patrón por la ASTM (American Society for Testing Materiales) normalizado a 100 W/m^2 , el 7.82% de

dicha radiación es debida a la radiación ultravioleta ($\lambda < 400\text{nm}$), el 47.33% corresponde a la luz visible y el 44.85% restante es debido a la radiación infrarroja ($\lambda > 700\text{nm}$) [30].

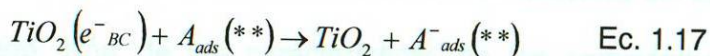
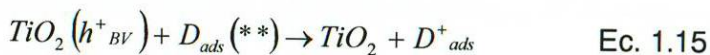
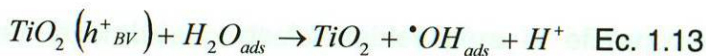
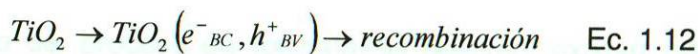
1.2.7. Mecanismos de la fotocatalisis heterogénea y el Óxido de Titanio (TiO_2)

Un proceso de fotocatalisis heterogénea se basa en factores como:

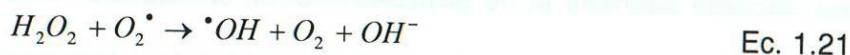
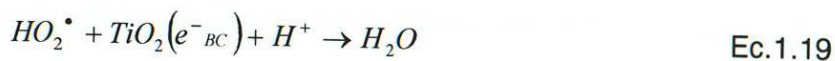
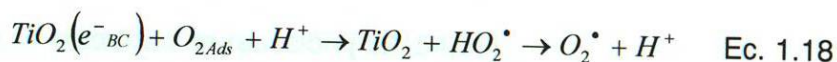
- La activación de la superficie de un semiconductor.
- La generación de par electrón-hueco.
- La generación del radical hidroxilo.
- La energía incidente en el sistema (UV) que active la reacción [29].

El óxido de titanio (TiO_2) utiliza el espectro de luz ultravioleta con longitud de onda $< 328\text{ nm}$, esto se debe a que la energía de banda prohibida del TiO_2 es 3.2 eV , por lo que la estimulación energética que generan los fotones UV sobre la superficie es suficiente para generar el par electrón (e^-) / hueco (h^+) y dar lugar a las reacciones redox con la materia orgánica en el medio [28, 30, 41]. El TiO_2 es el semiconductor más utilizado en la investigación y desarrollo de la destoxificación fotocatalítica de contaminantes orgánicos disueltos en agua, tanto a altas como bajas concentraciones además de ser compuesto estable y de gran fotocatividad [31, 47-49].

El proceso de la fotocatalisis se basa en la secuencia de las siguientes reacciones:



Se sabe que el mecanismo de oxidación se realiza por el ataque del hueco o por medio del radical $\cdot OH$ en su forma libre o absorbida. Esta vía de oxidación permite llegar en muchos casos, a la completa mineralización de los sustratos orgánicos a CO_2 y H_2O . Generalmente (A) es el oxígeno disuelto y se transforma en un radical aniónico superoxidado (O_2^-) que puede influir en la formación adicional de OH^- [30,42,50].





Respecto del proceso de fotocátalisis descrito, existen varios factores que pueden ser favorables o desfavorables para la eficiencia del método respecto a la degradación de la materia orgánica. Estos factores pueden ser:

- **El pH** de la disolución el cual determina la carga de la superficie del semiconductor y la capacidad del sistema de formar radicales del sustrato para ser transformado. Una de las características de los semiconductores, que determinan en gran parte sus propiedades superficiales, es el llamado punto cero de carga (pcc), que se refiere al pH al cual, en la superficie del catalizador, se absorbe la misma cantidad de iones OH^- y de iones H^+ [51]. En el caso del TiO_2 , que tiene carácter anfótero [52,53], el proceso se da en un intervalo de pH entre 3.5 y 6.7 según el sustrato en tratamiento. Algunos autores han visto que en la degradación de compuestos como el clorofenol, el pH es determinante en la velocidad de la degradación [53], en el caso de otros compuestos orgánicos no se ha establecido que el pH determine, de manera importante, la velocidad de reacción [52, 54,55].

- **La adsorción** puede tener una particular importancia, ya que las reacciones de fotocátalisis puede realizarse en la interfase solución-superficie del semiconductor o bien, ser promotores de que el sustrato se descomponga

en distintas especies que hacen que la reacción de degradación se produzca en la solución [44].

• **La cinética de la reacción** depende de la concentración del sustrato a degradar (la fotocátalisis con TiO_2 da buenos resultados en la degradación de bajas concentraciones de materia orgánica disuelta), y de la energía que llegue a la disolución (fotones de luz UV) sea la suficiente para provocar la generación del par $(e^-)-(h^+)$ [29, 56, 57].

• **La temperatura**, cuando se incrementa puede disminuir la solubilidad del O_2 disuelto, por lo tanto disminuye la disponibilidad de éste en la reacción [56]. Puede suponerse que cuando la temperatura aumenta, la cinética de la reacción mejora al provocar un aumento del choque de las partículas del sustrato y del semiconductor, sin embargo algunos radicales tienen bajas energías de activación, por lo tanto no se ven influenciadas por la temperatura.

• **La presencia de iones metálicos o aniones inorgánicos en solución**, pueden mejorar o empeorar la cinética de la reacción. Por ejemplo, los cloruros disminuyen la eficiencia de la fotocátalisis con TiO_2 en la eliminación de contaminantes, debido a que el cloro compite con las especies orgánicas por los sitios activos del fotocatalizador y disminuye la velocidad y en consecuencia la producción de radicales O_2 , bloqueando la reacción de los radicales hidroxilos libres fotodegradados en la disolución [58].

1.2.8. Semiconductores empleados en fotocatalisis

El proceso de fotocatalisis se basa en la transferencia de carga a través de la interfase formada entre un semiconductor iluminado y una solución acuosa. En esta interfaz hay una densidad local de carga diferente a la del seno de ambas fases, produciéndose un campo eléctrico que actúa como fuerza impulsora en el proceso de transferencia de carga. La interfaz semiconductor – solución acuosa tiene como rasgo distintivo que la redistribución de carga se extiende significativamente tanto del lado de la solución como del lado del semiconductor.

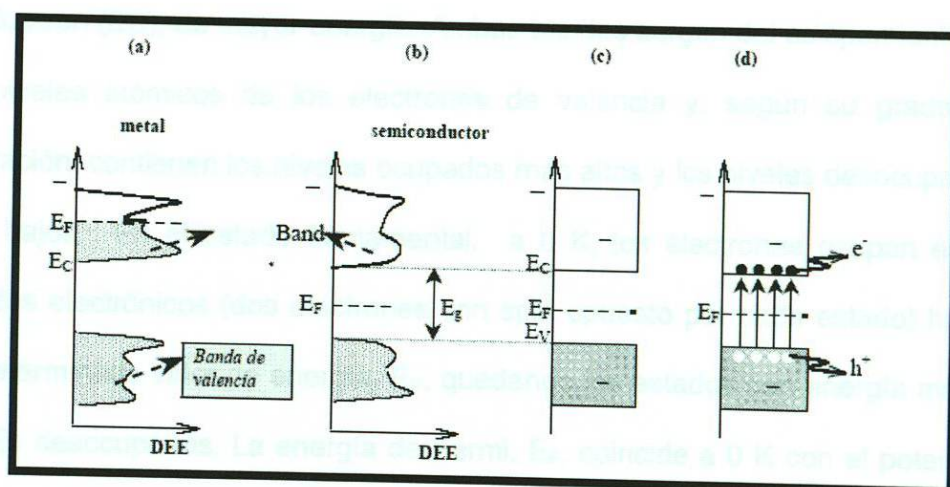


Figura 1.3. Estructura de bandas y distribución de electrones. **(a)** metal a 0 K, **(b)** semiconductor intrínseco a 0 K. Esquema simplificado para el semiconductor intrínseco **(c)** a 0 K y **(d)** a $T \gg 0$ K.

Los semiconductores de interés en fotocátalisis son sólidos donde los átomos constituyen una red tridimensional infinita. El solapamiento de los orbitales atómicos va mas allá de los primeros vecinos, extendiéndose por toda la red; resulta entonces una configuración de estados deslocalizados muy próximos entre sí, que forman bandas de estados electrónicos permitidos. La construcción de la configuración electrónica se esquematiza en la Figura 1.3. Entre las bandas, hay intervalos de energía en los cuales no hay estados electrónicos “permitidos”; cada uno de estos intervalos es una “banda de energía prohibida” o gap. Para los fines de la fotocátalisis y de la mayoría de las propiedades químicas y físicas de los sólidos, las bandas que limitan el gap de interés son la banda de valencia (BV), de menor energía, y la banda de conducción (BC), de mayor energía. Ambas bandas surgen del solapamiento de los niveles atómicos de los electrones de valencia y, según su grado de ocupación, contienen los niveles ocupados más altos y los niveles desocupados más bajos. En el estado fundamental, a 0 K, los electrones ocupan estos estados electrónicos (dos electrones con spin opuesto por cada estado) hasta un determinado valor de energía, E_F , quedando los estados con energía mayor que E_F desocupados. La energía de Fermi, E_F , coincide a 0 K con el potencial químico de los electrones. A temperaturas mayores, la excitación térmica promueve electrones a niveles por encima de E_F , y la fracción de estados ocupados se extiende hasta $E_F + kBT$ (kB es la constante de Boltzmann y T la temperatura). Consecuentemente, se desocupa una fracción equivalente de estados en el intervalo $E_F - kBT$.

Lo anterior ha permitido estudiar una serie de calcogenuros que presentan valores de E_g menores a 3.2 eV, y que son fotoactivos, sin embargo presentan la problemática de que sufren corrosión fácilmente. Mientras que los óxidos con valores de E_g mayores a 3.2 eV no son capaces de activarse bajo la acción de luz Visible. En el caso de los óxidos tipo perovskita (LiTaO_3 y NaTaO_3), se puede apreciar que el intercambio del ión litio por el ión sodio disminuye el valor de E_g , de 4.7 eV a 4.0 eV, no obstante, este valor sigue siendo mayor comparado con el E_g presentado por el TiO_2 , el cual es el fotocatalizador más empleado por excelencia [59-62].

Con la finalidad de disminuir aún más el valor de E_g del óxido semiconductor (TiO_2), y desplazar su funcionamiento hacia la región de luz Visible para aprovechar la energía solar, se decidió incorporar en pequeñas cantidades un dopante (ZnO , Ga_2O_3 , GeO_2).

1.3. Hipótesis

El control de las propiedades morfológicas y estructurales empleando métodos de química suave permitirán desplazar la energía de banda prohibida (E_g) hacia la región de luz visible de los sólidos semiconductores de tipo A-TiO₂ (A: ZnO, Ga₂O₃, GeO₂).

1.4.2. Objetivos particulares

- Poner a punto los métodos de química suave (sol-gel / ruta coloidal) para la síntesis del sistema (A: ZnO, Ga₂O₃, GeO₂).
- Preparar los fotocatalizadores TiO₂ y A-TiO₂ (A: ZnO, Ga₂O₃, GeO₂) con diferentes relaciones molares por la ruta de Sol-Gel y la ruta Coloidal.
- Incorporar el ZnO, Ga₂O₃ y GeO₂ en el sistema de TiO₂.
- Caracterizar los fotocatalizadores obtenidos mediante la técnica de Difracción de Rayos X (DRX), Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) y Microscopía Electrónica de Transmisión (MET) con la finalidad de asegurar la formación de los compuestos, los tamaños y formas establecidas.

1.4. Objetivos

1.4.1. Objetivo General

A partir de métodos de síntesis de química suave (sol-gel y ruta coloidal) manipular las propiedades morfológicas del sistema A-TiO₂ (A: ZnO, Ga₂O₃, GeO₂) para que sea capaz de degradar el ácido 2,4-diclorofenoxiacético en medio acuoso bajo la acción de luz visible.

1.4.2. Objetivos particulares

- Poner a punto los métodos de química suave (sol-gel y ruta coloidal) para la síntesis del sistema (A:ZnO, Ga₂O₃, GeO₂).
- Preparar los fotocatalizadores TiO₂ y A-TiO₂ (A: ZnO, Ga₂O₃, GeO₂) con diferentes relaciones molares por la ruta de Sol-Gel y la ruta Coloidal.
- Incorporar el ZnO, Ga₂O₃ y GeO₂ en el sistema de TiO₂.
- Caracterizar los fotocatalizadores obtenidos mediante la técnica de Difracción de Rayos X (DRX), Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) y Microscopía Electrónica de Transmisión (MET) con la finalidad de asegurar la formación de los compuestos, los tamaños y formas establecidas.

- Analizar por Fisisorción de Nitrógeno las propiedades texturales y superficiales de los sólidos semiconductores.
- Analizar por espectroscopia ultravioleta la energía de banda prohibida (E_g) del sistema TiO_2 y A- TiO_2 .
- Analizar el efecto de la morfología y tamaño de partícula sobre las propiedades ópticas del material (E_g).
- Evaluar los sistemas fotocatalíticos más prometedores en la degradación del ácido 2,4-diclorofenoxiacético.
- Determinar el orden de reacción y la constante de velocidad de reacción de la degradación del ácido 2,4-diclorofenoxiacético.
- Buscar una relación entre la morfología, la estructura y la naturaleza de los semiconductores con los resultados de la actividad fotocatalítica (Conversión y selectividad).

1.5. Bibliografía

- [1] J. M. Domínguez Esquivel, "El amanecer de la catálisis en Iberoamérica. 1ª Edición, Ed. IMP y Academia de Catálisis, México (2004).
- [2] B. Sen y M. A. Vannice, *J. Catal.* 82 (1988) 52.
- [3] M. A. Vannice y D. Poondie, *J. Catal.*, 169 (1997) 166.
- [4] Tomlin, C.D.S. "The Pesticide Manual", 11th Edition. British Crop Protection Council, Farnham, Surrey, UK. (1997).
- [5] M. G. Hayo van der Werf. "Assesing the impact of pesticides on the environment!. *Agric. Ecosys. Environ.*, 60 (1996) 81-96.
- [6] J. Bandara, C. Morrison, J. Kiwi, C. Pulgarín, P. Peringer, "Degradation / decoloration of concentrated solutions of Orange II. Kinetics and quantum yield for sunlight induced reactions via fenton type reagents". *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry*, 99 (1996) 57-66.
- [7] L. A. Albert, "Los plaguicidas persistentes y sus efectos a largo plazo". II Simposio Internacional sobre Agricultura Sostenible" México D.F. (1998).
- [8] T. G. Spiro and W. M. Stigliani, "Química Medioambiental", Ed. Prentice Hall, 2 ed. (2007) 389-460.
- [9] S. Malato; J. Blanco; C. Richter; B. Milow; M. I. Maldonado; "Solar photocatalytic mineralization of commercial pesticides: methamidophos". *Chemosphere*, 38-5, (1999) 1145-1156.

- [10] M. El Madani, C. Guillard, N. Pérol, J. M. Chovelon, M. El Azzouzi, A. Zrineh, J. M. Hermann, *Applied Catalysis B: Environmental*, 65 (2006) 70-76.
- [11] M. Ni, M. K. H. Leung, D. Y. C. Leung and K. Sumathy, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 11 (2007) 401-425.
- [12] V. Augugliaro, M. Litter, L. Palmisano, J. Soria, *Journal Photochem. Photobiol. C:Photochem. Rev.*, 7 (2006) 127-144.
- [13] L. M. Torres-Martínez, A. Cruz-López, I. Juárez-Rámirez and M. E. Meza de la Rosa, *Journal of Hazardous Materials*, In press (doi:10.1016/j.jhazmat.2008.10.060).
- [14] Gu De-En, Y. Bang-Yang and Hu Yong-Da, *Catalysis Letter*, 118 (2007) 254-259.
- [15] Y. Jinhua, Z. Zhigang y M. Akiyuki, *International Journal of Hydrogen Energy*, 28 (2003) 651-655.
- [16] S. E. Manahan, "Introducción a la Química Ambiental", Ed. Reverté, 1ª Edición (2007) 176.
- [17] U. I. Gaya and A. H. Abdullah, *Journal of photochemistry and Photobiology C:Photochemistry reviews*, 9 (2008) 1-12.
- [18] E. Ayranci y N. Hoda, Adsorption kinetics and isotherms of pesticides onto activated carbon-cloth, *Chemosphere*, 60 (2005) 1600-1607.
- [19] M. A. Blesa, "Eliminación de contaminantes por fotocatalisis heterogénea, Programa Iberoamericano de Ciencia y Tecnología para el desarrollo", CYTED, ISBN 987-43-3809-1, La plata, Argentina. CICOPAFEST (2001).

- [20] R. A. Kanaly and S. Harayama, Biodegradation of high-molecular-weight polycyclic aromatic hydrocarbons by bacteria, *Journal Bacteriology*, 182 (2000) 2059-2067.
- [21] M. J. Férrea, M. I. Francha, S. Malatob, J.A. Ayllóna, J. Perala y X. Doménecha, "Degradation of some biorecalcitrant pesticides by homogeneous and heterogeneous photocatalytic ozonation", *Chemosphere*, 58-8 (2005) 1117-1133.
- [22] F. J. Beltran, "Ozone Reaction Kinetics for Water and Wastewater System", Ed. CRC PRESS, Unit King, ISBN 1-5667-0629-7 (2004).
- [23] G. Li Puma G., J. Nee Khor y A. Brucato, "Modeling of an Annular photocatalytic Reactor for Water Purification: Oxidation of pesticides", *Environmental Sciences & Technology*, 38 (2004) 3737-3745.
- [24] F. Bejarano González, V. R. Harikrishan, S. Usha y Miembros de RAP-AL, "2,4-D Razones para su prohibición mundial" RAPAM (2006); <<http://www.cebem.org/admin/cmsfiles/publicaciones/2,4-D.pdf>>; Consulta: 14 de enero de 2009.
- [25] Hoja de seguridad del 2,4-D; <http://www.ine.gob.mx/dgicurg/plaguicidas/pdf/2_4_D.pdf>; Consulta: 7 de octubre de 2008.
- [26] M. Alvarez, T. López, J.A. Odriozola, M.A. Centeno, M.I. Domínguez, M. Montes, P. Quintana, D.H. Aguilar, R.D. González; "2,4-Dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) photodegradation using an Mn⁺/ZrO₂ photocatalyst: XPS, UV-Vis, XRD characterization"; *Applied Catalysis B: Environmental* 73 (2007) 34-41.

- [27] Secretaría de Salud; (1994); "Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-1994"; publicada el 3 de febrero de 1995 en el Diario Oficial de la Federación: México.
- [28] Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales; (2005); "Norma Oficial Mexicana NOM-052-SEMARNAT-2005"; publicada el 23 de junio de 2006 en el Diario Oficial de la Federación; México.
- [29] R. Andreozzi, V. Caprio, A. Insola and R. Marotta, *Catalysis Today*, 53 (1999) 51-59.
- [30] J. Blanco, S. Malato, "Tecnología de fotocátalisis solar, utilización de la radiación solar para el tratamiento de contaminantes industriales, CIEMAT, (1996) 31.
- [31] O. Legrini, E. Oliveros and A. M. Braun, *Chem. Rev.*, 93 (1993) 671-698.
- [32] S.P. Parra Cardona, Coupling of photocatalytic and biological processes as a contribution to the detoxification of water: catalytic and technological aspects, These doctorale, Ecole polytechnique Fédérale de Lausanne, These 2470, (2001), 1-169.
- [33] R. Bauer and H. Fallman, *Res. Chem. Intermed.*, 23-4 (1997) 341-354.
- [34] H. Fallmann, T. Krutzler, R. Bauer, S. Malato y J. Blanco, *Catalysis Today*, 54 (1999) 309-319.
- [35] L. Palmisano, V. Augugliaro, M. Schiavello and A. Sclafani, *Journal of Molecular Catalysis*, 56 (1989) 284-295.
- [36] B. Utset, J. Garcia, J. Casado, X. Domènech, J. Peral, *Chemosphere*, 41 (2000) 1187-1192.

- [37] E. C. Butler, A. P. Davis, J. Photochem. Photobiology A: Chem., 70 (1993) 273- 283.
- [38] S. M. Kim, S. U. Geissen y A. Vogelpohl, Water Science Technologie, 35 (1996) 239-249.
- [39] Y. Sun and J. J. Pignatello, Environmental Science Technology, 27 (1993) 304 -310.
- [40] E. Pelizzatti, N. Serpone and D. Ollis, Environ. Sci. Technol., 25(9) (1991) 1523-1528.
- [41] G. Restrepo Vásquez, "Síntesis, caracterización y propiedades fisicoquímicas de óxidos mixtos $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ y $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$, eventualmente dopados con Fe (III)". Tesis Doctoral (1999). España.
- [42] R. W. Matthews, Journal of Catalysis, 111 (1998) 264-272.
- [43] D. Lawless, N. Serpone and D. Meisel, J. Phys. Chem., 95 (1991) 5166-5170.
- [44] M. A. Fox, "Charge injection into semiconductor particles. Importance in photocatalysis". La Chimica e L'industria, 68 (10) (1986) 59-64.
- [45] F. Locking, M. Köser, M. Jank and A. Ritter, Water Research, 32(9) (1998) 2607-2614.
- [46] J. Giménez, D. Curcó and M. A. Queral, Catalysis Today, 54 (1999) 229-243.
- [47] J. Chen W. Rulkens, and H. Bruning, Water Science Technologie, 35 (1997) 231-238.
- [48] A. Sclafani, E. Palmisano, E. Davi, New J. Chem., 14 (1990) 265-268.
- [49] S. Ahmed and D. F. Ollis, Solar Energy, 32 (1984) 597-601.

- [50] M. Litter, Applied Catalysis B: Environmental, 23 (1999) 89-114.
- [51] R. Zepp, B. Faust and J. Holgné, Environ. Sci. Technol., 26 (1992) 313-319.
- [52] L. Palmisano, V. Augugliaro, M. Schiavello and A. Sclafani, Journal of Molecular Catalysis, 56 (1989) 284-295.
- [53] K. Wang, Y. Chou and C. Chang, Applied Catalysis B: Environmental, 21 (1999) 8.
- [54] J. Oliveria, J. Al-Sayed y P. Pichat, Environmental Sci. Technol., 24(7), (1990) 990.
- [55] G. Martra, S. Coluccia, V. Loddo, V. Palmisano and M. Schiavello, Catalysis Today, 53 (1999) 695-702.
- [56] B. Utset, J. Garcia, J. Casado, X. Domènech and J. Peral, Chemosphere, 41 (2000) 1187-1192.
- [57] K. Wang, Y. Hsieh, M. Chou y C. Chang, Applied Catalysis B: Environmental, 21 (1999) 1-8.
- [58] K. Okamoto, Y. Yamamoto, H. Tanaka and A. Itaya, Bull. Chem. Soc. Jpn, 58 (1985) 2015-2022.
- [59] F. Lücking, M. Koser, M. Jank y A. Ritter, Water Research, 32-9 (1998) 2607-2614.
- [60] L. M. Torres-Martínez, A. Cruz-López, I. Juárez-Rámirez and M. E. Meza de la Rosa, Journal of Hazardous Materials, In press (doi:10.1016/j.jhazmat.2008.10.060).
- [61] Actividad fotocatalítica de NaTaO_3 dopado con tierras raras en la degradación de RodaminaB bajo acción ultravioleta: Efecto del pH.

Arquímedes Cruz López, Leticia M. Torres-Martínez, Odilon Vázquez Cuchillo, Isaías Juárez Ramírez y María Elena Meza de la Rosa. XXI Symposium Iberoamericano de Catálisis. Malaga, España. 6 (2008) 892-899.

- [62] Photocatalytic Activity of doped NaTaO_3 and NaNbO_3 : (Y, La, Nd, Sm) Sol gel on degradation of Rhodamine B by UV Irradiation. L. M. Torres-Martínez, L. L. Garza-Tovar, M. E. Meza-de la Rosa, A. Martínez de la Cruz and Arquímedes Cruz-López. Materials Science Forum, 544-545 (2007) 103-106.

Metodología

Experimental

2.1 Generalidades

En este capítulo se presentan los fundamentos y las metodologías de preparación de los materiales TiO_2 puros e impurificados con ZnO , Ga_2O_3 o GeO_2 , sintetizados por el método sol-gel y coloidal) con la finalidad de modificar a los semiconductores para potenciar sus propiedades estructurales, morfológicas, ópticas y superficiales para emplearse como fotocatalizadores.

Además se presentan las diferentes técnicas analíticas con las que fueron caracterizados los materiales. Se encuentran: la difracción de rayos X en polvos (DRX), la espectroscopía de ultravioleta - visible (UV - Vis), fisiorción de nitrógeno por el método Brunauer-Emmett-Teller (BET), microscopía electrónica de barrido (MEB-EDX) y microscopía electrónica de transmisión (MET). Dicha caracterización se realizó con la finalidad de obtener información fundamental de sus propiedades e identificar aquellas que pueden ser mejoradas a través del método de síntesis.

En la última parte de este capítulo se describen las características del sistema experimental empleado en la evaluación de los fotocatalizadores para

la degradación del ácido 2,4-diclorofenoxiacético además de la cinética propuesta para esta reacción.

2.1 Generalidades

En este capítulo se presentan los fundamentos y las metodologías de preparación de los materiales TiO_2 puros e impurificados con ZnO , Ga_2O_3 o GeO_2 , sintetizados por diferentes rutas de química suave (sol-gel y coloidal) con la finalidad de modificar a los semiconductores para potenciar sus propiedades estructurales, morfológicas, ópticas y superficiales para emplearse como fotocatalizadores en degradación de compuestos orgánicos.

Además se presentan las diferentes técnicas analíticas con las que fueron caracterizados los materiales sintetizados, entre ellas se encuentran: la difracción de rayos X en polvos (DRX), la espectroscopía de ultravioleta – visible (UV – Vis), fisisorción de nitrógeno por el método Brunauer-Emmett-Teller (BET), microscopía electrónica de barrido (MEB-EDX) y microscopía electrónica de transmisión (MET). Dicha caracterización se realizó con la finalidad de obtener información fundamental de sus propiedades e identificar aquellas que pueden ser mejoradas a través del método de síntesis.

En la última parte de este capítulo se describen las características del sistema experimental empleado en la evaluación de los fotocatalizadores para

la degradación del ácido 2,4-diclorofenoxiacético además de la cinética propuesta para esta reacción.

2.2.1 Método sol-gel

El método sol-gel es un proceso de química suave con una gran versatilidad que ofrece la posibilidad de diseñar la geometría de las cadenas de poros y la viabilidad de obtener distribuciones estrechas de tamaño por medio del control estricto de las condiciones de síntesis [1,2].

La química del método sol-gel se basa en reacciones de polimerización inorgánica e involucra la generación de redes inorgánicas a través de la formación de una suspensión coloidal (sol) y gelación del sol para formar una red en una fase líquida (gel). A continuación se describen las etapas que tienen lugar en las reacciones de polimerización.

i) Hidroxilación del precursor. En esta etapa se lleva a cabo la formación de enlaces M-OH, donde M es el metal. Si el precursor es inorgánico la reacción se lleva a cabo mediante la modificación del pH en solución acuosa. Por el contrario, si el precursor es orgánico (alcóxidos) basta con adicionar agua para dar lugar a la hidrólisis.

En la ecuación 2.1 y 2.2 se muestra la hidroxilación de los precursores inorgánicos, en los cuales, se puede llevar a cabo la protonación de un oxianión



2.2 Métodos de Preparación

2.2.1 Método sol-gel

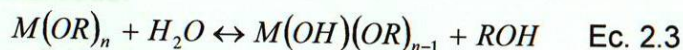
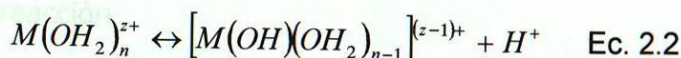
El método sol-gel es un proceso de química suave con una gran versatilidad que ofrece la posibilidad de diseñar la geometría de las cadenas de poros y la viabilidad de obtener distribuciones estrechas de tamaño por medio del control estricto de las condiciones de síntesis [1,2].

La química del método sol-gel se basa en reacciones de polimerización inorgánica e involucra la generación de redes inorgánicas a través de la formación de una suspensión coloidal (sol) y gelación del sol para formar una red en una fase líquida (gel). A continuación se describen las etapas que tienen lugar en las reacciones de polimerización.

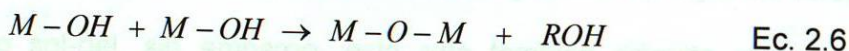
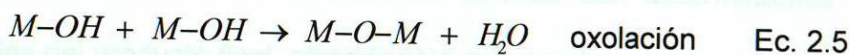
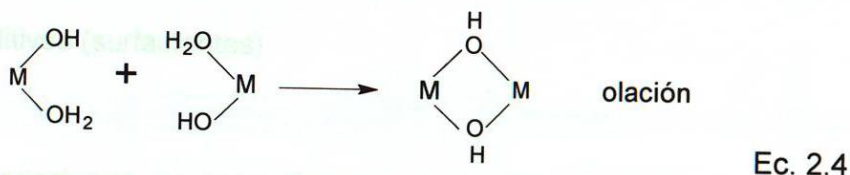
i) Hidroxilación del precursor. En ésta etapa se lleva a cabo la formación de enlaces M-OH, donde M es el metal. Si el precursor es inorgánico la reacción se lleva a cabo mediante la modificación del pH en solución acuosa. Por el contrario, si el precursor es orgánico (alcóxidos) basta con adicionar agua para dar lugar a la hidrólisis.

En la ecuación 2.1 y 2.2 se muestra la hidroxilación de los precursores inorgánicos, en los cuales, se puede llevar a cabo la protonación de un oxoanión

(Ec. 2.1) ó la desprotonación de un ion catiónico (Ec. 2.2). Por su parte, en la ecuación 3 se muestra la hidrólisis de precursores orgánicos.



ii) Condensación. Reacción que sigue a la hidroxilación, donde ocurre la liberación de una molécula de agua y/o una molécula de alcohol.



La etapa de condensación se divide en dos pasos la olación (Ec. 2.4) y la oxolación donde sale una molécula ya sea de agua (Ec. 2.5) o de alcohol (Ec. 2.6) [3].

La evolución de las etapas de hidroxilación y condensación son fuertemente influenciadas por diversos factores entre los cuales se encuentran [1-3 y 4-6]:

- Relación molar H_2O /alcóxido
- Solvente

- Relación molar solvente/alcóxido

- Temperatura de reacción

- Tiempo de reacción

- Precursor metálico

- pH de la reacción

- Tipo de catalizador

- Orden de adición de los reactivos

- Velocidad de adición de los reactivos

- Agitación

- Tipo de reactor

- Aditivos (surfactantes)

Las variaciones en estos factores de síntesis son determinantes en las propiedades del producto final, ofreciéndole así grandes ventajas de versatilidad al método sol-gel, sin embargo, esta ruta también dificulta el control y la manipulación de la morfología de los productos obtenidos ya que son muchas las variables que se deben controlar de una manera muy estricta.

2.2.1.1 Síntesis del TiO_2 utilizando diferentes catalizadores de hidróxido

Para alcanzar los objetivos planteados en esta tesis se decidió llevar a cabo la preparación del TiO_2 por el método sol-gel con la finalidad de mejorar sus propiedades morfológicas, ópticas y texturales. Como ya se mencionó en la sección 2.2.1, diversos factores influyen en las características finales de los materiales. En este trabajo se decidió estudiar el efecto del catalizador de

(CH_3COOH concentrado, DEQ) que de aquí en adelante se abreviará como HOAc y ácido fosfórico (H_3PO_4 concentrado, DEQ). En la figura 2.1 se muestra el esquema de preparación del TiO_2 . El procedimiento experimental consistió en colocar un matraz de tres bocas sobre una parrilla de agitación y acoplarlo a un sistema de reflujo y temperatura de 80°C . Enseguida se colocó el agua desionizada y posteriormente se adicionó el ácido, catalizador de la hidrólisis, con una relación ácido: alcóxido, 0.14:1. Posteriormente se incorporó gota a gota el butóxido de titanio. La relación molar agua:alcóxido de 43:1 y ácido: alcóxido de 0.14:1. A partir de la incorporación de este último reactivo se dejó reaccionar a la mezcla por 2 horas. Una vez finalizado el tiempo de reacción el gel obtenido fue secado en la estufa a 100°C y finalmente fue tratado térmicamente a 400°C durante 4 horas con una rampa de calentamiento de 1°C/min .

2.2.1.2 Síntesis de ZnO-TiO_2

Se prepararon 3 muestras de ZnO-TiO_2 con diferentes porcentajes molares: 0.1, 1 y 5%. En la figura 2.2 se muestra el procedimiento de preparación.

Para la síntesis de ZnO-TiO_2 se siguió el procedimiento de la preparación del TiO_2 con la diferencia que una vez terminadas las 2 horas de reacción a 80°C a ese mismo matraz de tres bocas se le adicionó el precursor de ZnO en forma de gel, el cual fue preparado por la mezcla de acetato de zinc dihidratado, $((\text{CH}_3\text{CO}_2)_2\text{Zn} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, DEQ; reactivo analítico ACS) y agua desionizada en una

relación molar 1:100. Una vez incorporado el precursor al matraz de tres bocas se dejó en agitación durante 30 minutos a temperatura ambiente. Posteriormente se secó y trató térmicamente bajo las mismas condiciones que el gel precursor del TiO_2 .

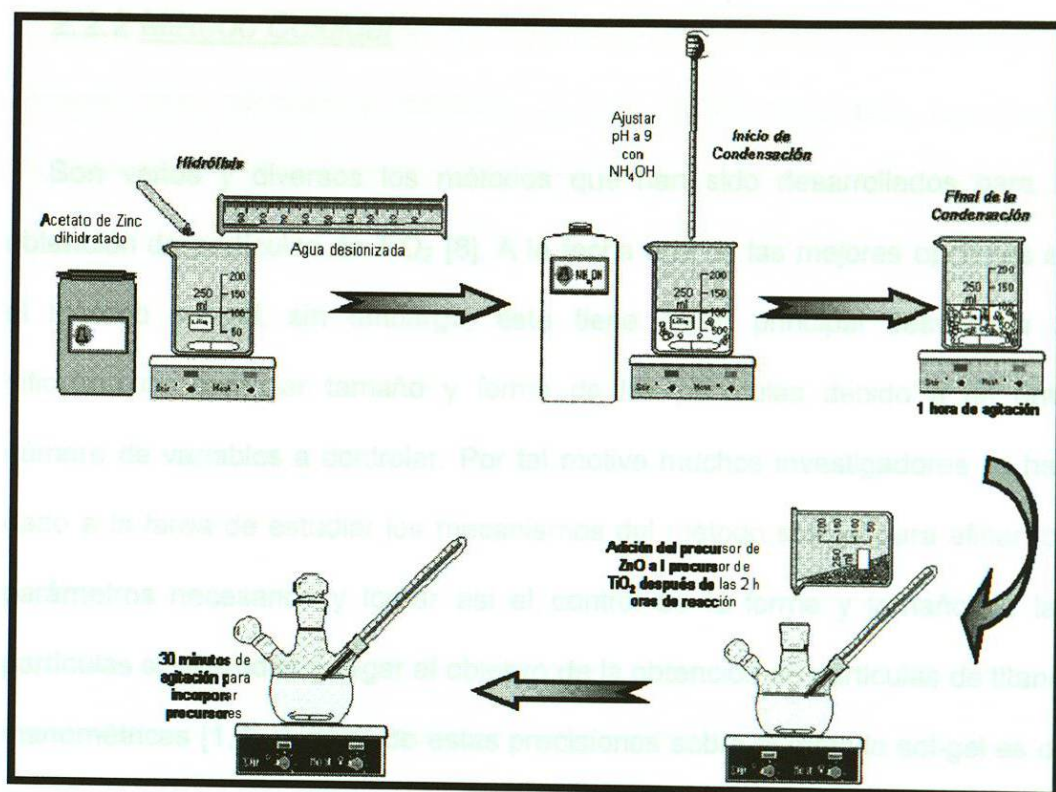


Figura 2.2. Esquema de preparación del precursor de ZnO y su incorporación al TiO_2 para formar el ZnO-TiO_2 .

En la figura 2.2 se muestra el procedimiento de preparación del precursor del ZnO y su incorporación al TiO_2 . Para la formación del gel precursor del ZnO se mezclaron el acetato de zinc dihidratado y el agua desionizada en un vaso de precipitados de 250 mL, posteriormente se ajustó el pH a 9 utilizando

hidróxido de amonio, (NH_4OH concentrado, DEQ), con la finalidad de favorecer la formación del gel, éste procedimiento se realizó a temperatura ambiente y bajo agitación magnética constante, durante una hora una vez ajustado el pH [7].

2.2.2 Método Coloidal

Son varios y diversos los métodos que han sido desarrollados para la obtención de partículas de TiO_2 [8]. A la fecha una de las mejores opciones es el método sol-gel, sin embargo, éste tiene como principal desventaja la dificultad de controlar tamaño y forma de las partículas debido a un gran número de variables a controlar. Por tal motivo muchos investigadores se han dado a la tarea de estudiar los mecanismos del método sol-gel para afinar los parámetros necesarios y lograr así el control de la forma y tamaño de las partículas sintetizadas y llegar al objetivo de la obtención de partículas de titania manométricas [1,8]. A partir de estas precisiones sobre el método sol-gel es de donde surgió el método coloidal, el cual tiene la ventaja de poder sintetizar productos nanoestructurados y con bajas dispersiones en tamaño de partícula. Esta ruta involucra en mucho el concepto de sol-gel, cuando hablamos de obtener partículas semiconductoras ya que partimos igualmente de alcóxidos solo que aquí el sol es estabilizado por medio de agentes surfactantes o poliméricos logrando detener o reorientar el crecimiento de las nanopartículas a un tamaño o forma definida. Esta técnica es capaz de lograr homogeneidad en los tamaños de las partículas metálicas y semiconductoras de hasta el 95%. La

metodología nos proporciona la bondad de incorporar un segundo precursor que contenga un agente impurificante para que este se incorpore a la red cristalina de manera natural y homogénea. El lograr controlar el tamaño de las partículas nos proporcionará un valor agregado en la observación del efecto de tamaño de partícula del semiconductor en la actividad fotocatalítica del mismo. En la preparación de materiales por esta técnica también influye fuertemente, el solvente para efectuar la hidrólisis ya que se ha observado una fuerte dependencia del solvente con el tamaño de la partícula debido a la polaridad del mismo [8].

En el caso del TiO_2 en medio ácido se realizó el mismo procedimiento que

A través del método coloidal se busca la obtención de partículas con tendencia esférica de TiO_2 con muy baja dispersión de tamaños de partícula (500 – 50 nm), esto es posible gracias al control de una hidrólisis muy lenta del precursor de glicolato de titanio. Uno de los factores clave para lograr este propósito es el uso del etilenglicol (precursor del glicolato), actúa como un agente modificante donde a través de una sustitución nucleofílica convierte al alcóxido metálico en un precursor molecular, el cual es menos reactivo [8].

2.2.2.1 Preparación del TiO_2 neutro y en medio ácido

La preparación del TiO_2 bajo condiciones neutras se llevó a cabo colocando 290 mL de etilenglicol, $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ (DEQ) y 5.8 mL de butóxido de titanio(IV), $\text{Ti}[\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3]_4$, Sigma Aldrich; grado reactivo; 97%) en un matraz de tres bocas de 1 L. La mezcla se dejó en vigorosa agitación durante 20 horas bajo

atmósfera de nitrógeno, N_2 (INFRA, 99.99%) a temperatura ambiente. Posteriormente se adicionaron 725 mL de acetona al 98% para producir la hidrólisis y se dejó agitando durante 1 hora a temperatura ambiente y en atmósfera de aire. Se dejó reposando la suspensión coloidal durante 12 horas para después decantar el sólido precipitado, el cual fue lavado 3 veces con una mezcla agua/etanol 1:1 en volumen. El sólido lavado se dejó secar a $100^\circ C$ durante toda la noche y posteriormente se trató térmicamente a $400^\circ C$ durante 4 horas con una rampa de $1^\circ C/min$.

En el caso del TiO_2 en medio ácido se realizó el mismo procedimiento que en medio neutro, con la diferencia que previo a dejar reposar la suspensión coloidal se le adicionó un catalizador ácido (0.36 mL de HNO_3 , 0.5 mL de $HOAc$ ó 0.5 mL de H_3PO_4), según el caso.

2.2.2.2 Preparación de $A-TiO_2$ ($A = ZnO$, Ga_2O_3 y GeO_2), donde la concentración de A es 0.1% molar

Para la preparación de los sistemas $A-TiO_2$ se realizó el mismo procedimiento que en la sección 2.3.2.1 con la diferencia de que el ZnO , Ga_2O_3 y GeO_2 se incorporaron a cada sistema respectivamente antes de agregar el butóxido de titanio al etilenglicol. El precursor del ZnO fue el acetato de zinc dihidratado, para el Ga_2O_3 fue el acetilacetato de galio(III) (Sigma Aldrich, 99.99%) y el el oxido de germanio(IV) se adicionó directamente (Sigma Aldrich,

99.998%). Todos los precursores se agregaron de cantidades estequiométricas para dejar una concentración de 1% molar con respecto al alcóxido.

2.3.1 Caracterización estructural

La evaluación estructural abarca importantes áreas incluyendo la identidad, pureza, la morfología de las partículas, y la composición de las muestras. En esta sección se discuten los conceptos teóricos de las técnicas de caracterización empleadas y los parámetros de medición utilizados en cada una de ellas.

2.3.1.1 Difracción de rayos X en polvo (DRX)

Se puede obtener información sobre la estructura cristalina de un material usando Difracción de rayos X. Los rayos X se definen como una radiación electromagnética de longitud de onda aproximada a 0.001- 1 Å, y se producen al excitar los electrones de las capas internas de un átomo. Dicho estímulo puede ser producido por electrones de alta energía. Cuando un electrón de alta energía golpea un material, al desacelerarse el electrón, cede energía, que es emitida en forma de fotones. Cada vez que el electrón golpea un átomo, cede una parte adicional de su energía y cada interacción puede ser más o menos severa, produciendo fotones de longitudes de onda diferentes, dando origen a un espectro continuo. Si el estímulo original del electrón tiene la suficiente energía para excitar un electrón de un nivel inferior de energía, y pasarlo a uno

2.3 Técnicas de caracterización

2.3.1 Caracterización estructural

La evaluación estructural abarca importantes áreas incluyendo la identidad, cristalinidad, la morfología de las partículas, y la composición de las muestras. En ésta sección se discuten los conceptos teóricos de las técnicas de caracterización empleadas y los parámetros de medición utilizados en cada una de ellas.

2.3.1.1 Difracción de rayos X en polvos (DRX)

Se puede obtener información sobre la estructura cristalina de un material usando Difracción de rayos X. Los rayos X se definen como una radiación electromagnética de longitud de onda aproximada a $0.001\text{--}1\text{ \AA}$, y se producen al excitar los electrones de las capas internas de un átomo. Dicho estímulo puede ser producido por electrones de alta energía. Cuando un electrón de alta energía golpea un material, al desacelerarse el electrón, cede energía, que es emitida en forma de fotones. Cada vez que el electrón golpea un átomo, cede una parte adicional de su energía y cada interacción puede ser más o menos severa, produciendo fotones de longitudes de onda diferentes, dando origen a un espectro continuo. Si el estímulo original del electrón tiene la suficiente energía para excitar un electrón de un nivel inferior de energía, y pasarlo a uno

superior. El electrón excitado no es estable y a fin de restaurar el equilibrio, el nivel inferior no ocupado se llena con electrones provenientes de un nivel superior. Este proceso propicia la emisión de un espectro característico de rayos X que es diferente para cada tipo de átomo, la emisión de fotones con una longitud de onda característica se superponen en una serie de picos sobre el espectro continuo; esta longitud de onda es un tanto menor que los espaciamentos interatómicos típicos de un sólido, los cuales son del orden de $2 - 3 \text{ \AA}$. Por lo tanto, para los rayos X, un cristal se comporta como una rejilla de difracción tridimensional. Midiendo la separación de los máximos de Difracción de los rayos X por un cristal, puede encontrarse el tamaño de la celda unitaria y midiendo las intensidades, puede averiguarse algo acerca del arreglo de los átomos dentro de la celda unitaria.

El uso de la difracción de rayos X como técnica para analizar la estructura de los cristales, inicia con el descubrimiento de los efectos de difracción de rayos X en muestras de un monocristal, efectuado por Max Von Laue en 1912. Laue sugirió que los rayos X se podrían difractar al pasar a través de un cristal. La difracción surge como resultado de las interferencias entre ondas. Si las ondas parten de una fuente común, sus fases relativas dependen de sus longitudes de camino. La ubicación de los máximos de difracción fue explicada por W. L. Bragg basándose en un modelo muy simple en el que se supone que la radiación X se refleja especularmente desde los planos sucesivos (hkl) del cristal, y en el que los máximos de difracción sólo se encuentran para direcciones de incidencia y reflexión tales que las reflexiones de los planos

adyacentes de un sistema interfieran en forma constructiva, con diferencia de fase de $2\pi n$ radianes, en donde n es un entero.

Así, los haces fuertemente difractados deben propagarse fuera del cristal, en direcciones para las que se satisface la condición de Bragg.

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad \text{Ec. 2.7}$$

En donde λ es la longitud de onda de los rayos X, d es la distancia de separación entre planos atómicos adyacentes y θ es el ángulo de incidencia entre el plano atómico y el haz incidente [9, 10].

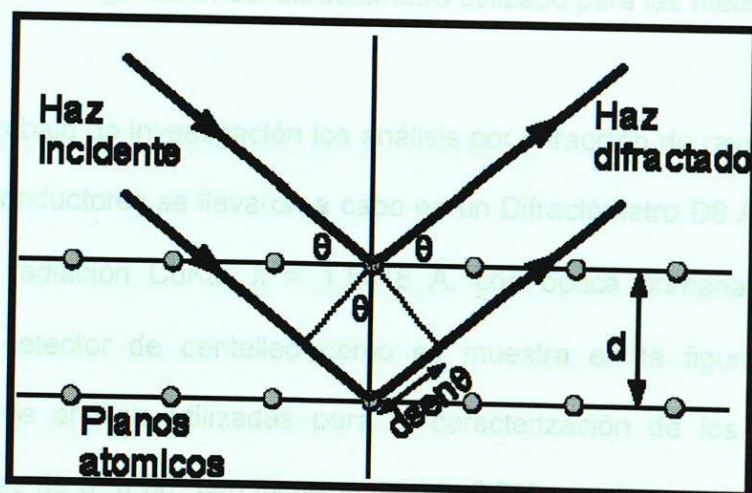


Figura 2.3. Difracción de rayos X producida por un cristal [11].

Por lo tanto, al ser irradiada la muestra a analizar, los Rayos X se difractan con ángulos que dependen de las distancias interatómicas. El método analítico

de polvos consiste en irradiar con Rayos X sobre una muestra formada por multitud de cristales colocados al azar en todas las direcciones posibles.

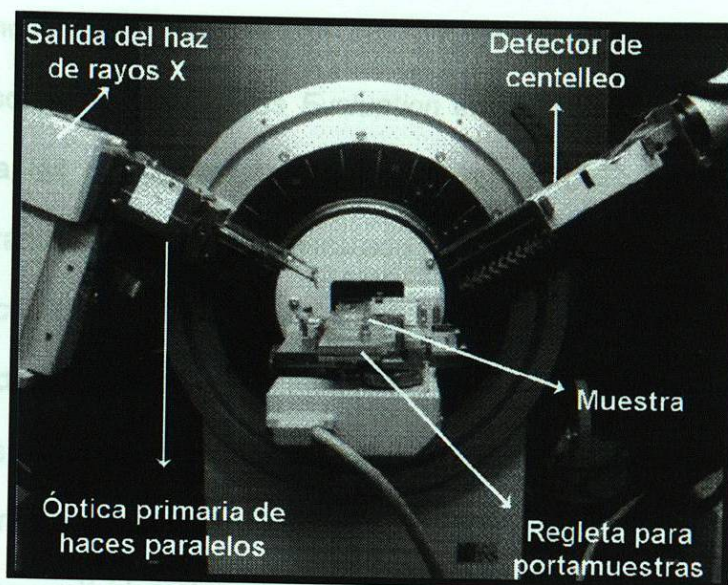


Figura 2.4. Configuración del difractómetro utilizado para las mediciones.

En este trabajo de investigación los análisis por difracción de rayos X (DRX) de los semiconductores se llevaron a cabo en un Difractómetro D8 Advance de Bruker, con radiación $\text{CuK}\alpha$, $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$, con óptica primaria de haces paralelos y detector de centelleo como se muestra en la figura 2.4. Las condiciones de análisis utilizadas para la caracterización de los materiales fueron corridas de 5° a 90° con incrementos de 0.05° y un tiempo de paso de 1 segundo.

La preparación de la muestra en polvo para su análisis por DRX consistió en moler finamente la muestra en un mortero de ágata y humedecerlo con

acetona para asegurar una completa homogenización del semiconductor. Posteriormente, la muestra fue colocada en un portamuestras y este a su vez fue posicionado sobre la regleta del equipo para dar inicio al barrido. El equipo de DRX se encuentra en interfase con una computadora en donde se encuentra instalado el software *Diffraction Plus Evaluation* en el cual son establecidas las condiciones a las que se desea analizar la muestra. El haz de difracción generado durante el análisis es detectado por el equipo y transformado en pulsos eléctricos (picos de difracción) de diferentes intensidades de acuerdo a la naturaleza de cada muestra, generando así el difractograma correspondiente. Por último, las series de difractogramas generados son interpretados por medio de la comparación entre los picos de difracción obtenidos y patrones de difracción de rayos X (de categoría estrella, indexados y calculados) de la base de datos "PDF Maint 2005".

Figura 2.5. Esquema de la configuración de un MEB [12].

2.3.1.2 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

El empleo de estos electrones conduce a la obtención de la imagen con

El principio del análisis de la microscopía electrónica de barrido MEB, se fundamenta en el bombardeo mediante un haz de electrones de la superficie de la muestra a analizar. A nivel general, un microscopio electrónico difiere de un óptico en que el bombardeo de electrones reemplaza a los rayos de luz y las lentes electromagnéticas a las ópticas. Esto mejora mucho la resolución, ya que es proporcional a la longitud de onda λ de la descarga incidente. Así cuando es menor λ , menor es el tamaño que podemos diferenciar en el microscopio, lo que significa una mayor resolución, cuando el haz entra en contacto con la

superficie de la muestra una porción de electrones es reflejada a la superficie pero otra parte penetra unas pocas capas atómicas, siguiendo una trayectoria complicada muy diferente de una recta, antes de volver a emerger a la superficie.

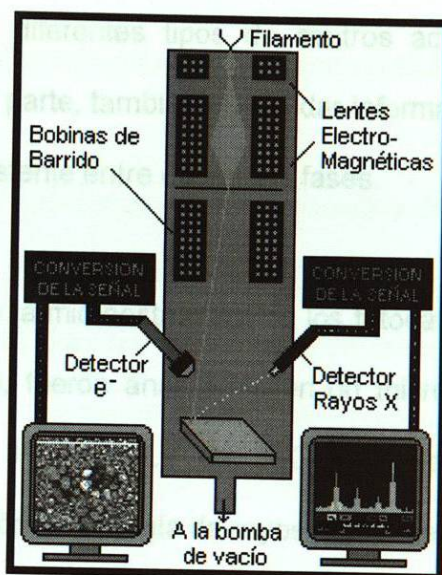


Figura 2.5. Esquema de la configuración de un MEB [12].

El empleo de estos electrones conduce a la obtención de la imagen con diferentes características. La señal emitida por los electrones y la radiación resultante del impacto del haz, se recoge a través de un detector y se amplifica para cada posición de la sonda. Las variaciones en la intensidad de las señales resultantes se reproducen conforme la sonda barre la superficie de la muestra y dependen de la composición elemental del material, la concentración así como la distribución de los elementos. El resultado es una imagen topográfica amplificada de la muestra [13,14]. En la figura 2.5 se presenta un esquema simple de la configuración y funcionamiento de un MEB. Generalmente, estos

microscopios emplean cañones termoiónicos convencionales que operan entre 5 y 50 KeV, correspondiendo esta energía a electrones con una longitud de onda entre 0,17 y 0.05 Å. Esta técnica nos permite obtener información directa sobre la morfología y tamaños de las partículas, características que pueden estar relacionados con diferentes tipos de centros activos existentes en el fotocatalizador. Por otra parte, también puede dar información indirecta sobre el grado de interacción existente entre diferentes fases.

La caracterización de la microestructura de los fotocatalizadores preparados en este trabajo de tesis, fueron analizados en un microscopio electrónico de barrido de bajo vacío JSM-6490LV de JEOL, acoplado a una sonda de microanálisis de dispersión de energía de rayos X (EDS en inglés) INCA X-Sight de OXFORD instruments.

La preparación de la muestra para su análisis consistió en colocar una capa delgada del semiconductor sobre una cinta de carbón adherida al porta-muestras. Posteriormente, la muestra fue introducida en la cámara de vacío dentro del Microscopio Electrónico de Barrido (MEB) bajo las siguientes condiciones de operación: voltaje de aceleración de 20 kV, y una distancia de 12 mm entre la muestra y el filamento (distancia de trabajo) además de un haz de 50 (spot size). Bajo estas condiciones y de acuerdo a la morfología y tamaños de partícula encontrados en las muestras se profundizó en el relieve empleando las diferentes opciones bajo el modo de electrones secundarios y/o retrodispersados. Los resultados más interesantes fueron registrados por medio

de micrografías y su correspondiente análisis elemental vía EDX o EDS recubriendo previamente las muestras con oro para hacerlas conductoras por medio de un equipo de recubrimiento Denton Vacuum Desk IV.

2.3.1.3 Microscopia Electrónica de Transmisión (MET)

Cuando nos interesa saber sobre las propiedades de un material cristalino como la geometría de la celda unitaria, el sistema cristalino, la dimensión de los parámetros de red, la dirección del crecimiento de cristal, el tamaño de grano, etc., se hace uso de un microscopio electrónico de transmisión, en el cual se aprovecha el postulado de De Broglie, el cual dice que puede asociarse una longitud de onda λ a todo flujo de partículas, según la relación:

$$\lambda = h/p \quad \text{Ec. 2.8}$$

Donde p es el momento de dichas partículas, desde entonces se pensó, que el flujo continuo de electrones debía comportarse como un frente de ondas, lo cual se demostró en los años siguientes con la interferencia de dos fuentes coherentes de electrones. Posteriormente se descubre que el flujo continuo de electrones funciona como un lente, un campo magnético simétrico inhomogéneo con simetría axial respecto al haz. La idea de que un haz de electrones produjera imágenes aumentadas se materializa en 1932.

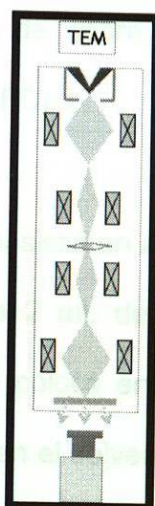


Figura 2.6. Esquema de la configuración de un MET [15].

El principio del MET consiste en irradiar una capa delgada de la muestra con el haz de electrones de una densidad de corriente uniforme en el intervalo de 100 hasta varios cientos de KeV. De acuerdo con la naturaleza de cada muestra, la cantidad total de los electrones emitidos se dividirá en 3 formas. La primera corresponderá a los electrones transmitidos por el material en estudio, otra cantidad de electrones será dispersada. La tercera parte dará lugar a interacciones que con llevan a distintos fenómenos como emisión de luz, electrones secundarios y Auger, rayos X, etc. Todas estas señales se pueden emplear para obtener información sobre la naturaleza de la muestra (morfología, composición, estructura cristalina, estructura electrónica, etc.) [13 y 16].

Para el análisis de los materiales obtenidos por la ruta coloidal en MET se utilizó el microscopio electrónico de transmisión (MET) JEOL 2010 equipado con una sonda analizador de dispersión de energía de rayos X, en el cual se

colocó la muestra en una rejilla de cobre de 400 mesh (marca Electron Microscopy Science modelo 400 C-FC).

La preparación de la muestra consistió en agregar una pequeña cantidad de material en forma sólida (polvo) a 2 mL de acetona dentro de un tubo de ensaye, posteriormente el tubo se colocó en un baño de ultrasonido por 30 minutos para dispersar la muestra en el solvente. Una gota de esta dispersión fue colocada en la rejilla de cobre y una vez evaporada la acetona la rejilla se colocó en la cámara del microscopio y se procedió a realizar el análisis con una energía de 200 KeV.

2.3.2 Caracterización óptica de los materiales

Muchos de los efectos ocasionados en un material por impurificación del material puro o por los efectos de confinamiento cuántico en los cristales nanométricos son evidentes en sus propiedades ópticas. En esta sección, se plasman los conceptos básicos para utilizar la espectroscopia de absorción UV/VIS en la determinación del ancho de banda de los materiales semiconductores propuestos en este trabajo tesis, así como para la determinación de la concentración de los contaminantes a degradar.

2.3.2.1 Espectroscopia de absorción ultravioleta/visible

La espectroscopia de absorción es una técnica donde se realiza la medición e interpretación del cambio en la radiación electromagnética absorbida o emitida, por las moléculas o iones de una muestra, debido al cambio del estado energético. La interacción de la radiación con el material se efectúa en la totalidad del espectro electromagnético, y solo difieren en los efectos que pueda producir, cuando interactúa con el material. Los cambios en la región visible y ultravioleta involucran a las energías electrónicas de los átomos o moléculas. Estos cambios de energías electrónicas se presentan en los electrones menos firmemente unidos, también llamados electrones externos. Las aplicaciones de la espectroscopia de absorción, depende de la especie molecular ya que cada especie absorbe luz en regiones específicas del espectro y en grados variables característicos de dicha especie en particular.

➔ Sólidos

Como se ha comentado anteriormente, el proceso de fotocatalisis consiste en la aceleración de una reacción de oxidación, utilizando radiación para excitar a un semiconductor y éste, en presencia de oxígeno y agua se comporta como catalizador de la reacción.

Estos fotones de energía para excitar al semiconductor deben tener un valor superior al valor de su ancho de banda (diferencia energética entre las bandas

de conducción y de valencia) y son absorbidos por el mismo. Con una probabilidad bastante alta, estos fotones ceden su energía a los electrones situados en la banda de valencia (BV) y éstos, una vez excitados, tienen energía cinética suficiente como para ocupar un estado energético de la banda de conducción (BC). De esta forma se crean pares de electrón (e^-) y hueco (h^+) sobre la superficie del semiconductor, hallándose los primeros en la banda de conducción y los segundos en la banda de valencia. Por lo tanto una propiedad fundamental de los semiconductores, es la determinación del valor del ancho de banda prohibida (E_g) [17]. Este valor de E_g puede ser evaluable a partir de medidas del espectro de absorción para películas semitransparentes y de reflectancia para sólidos [18].

En general para un material, semiconductor no transparente en polvo la mejor técnica para determinar el ancho de banda es por medio de mediciones de reflectancia ya que cuando la radiación electromagnética incide sobre una superficie, esta puede extraer una porción de energía de esta onda incidente, mientras que el resto permanece inalterable. La porción de energía tomada puede ser reemitida en cualquier dirección. A este fenómeno se le conoce como dispersión, difusión o scattering. En estos materiales la rugosidad es un factor importante y en una superficie suave la reflexión es especular, con lo que la energía retrodispersada es pequeña, mientras que en superficies rugosas la reflexión es difusa en todas direcciones, con lo que la energía retrodispersada es mayor y corresponde a radiación que es absorbida por el material y emerge tras dispersión múltiple.

Para lograr la mayor recuperación de las diversas reflexiones a la longitud de onda incidente del haz emergido y cuando la penetración de la radiación es grande, en comparación con la longitud de onda se coloca una esfera integradora recubierta en su interior por una capa de material con alta reflexión como MgO o BaSO_4 la cual aumenta la fracción de reflexión difusa que alcanza el detector (30-50%), y el espectro se evalúa por relación a una muestra sin absorción significativa. Debido a su complejidad se han propuesto tratamientos semi-empíricos de los datos, tales como la función de corrección de Kubelka-Munk ($F(R'_\infty)$)[19-21].

$$F(R'_\infty) = \frac{(1 - R'_\infty)^2}{2R'_\infty} = \frac{\alpha}{S} \quad \text{Ec. 2.9}$$

donde:

$$R'_\infty = \frac{R_\infty(\text{muestra})}{R_\infty(\text{es tan dar})} \quad \text{Ec. 2.10}$$

$R_\infty = (I/I_0)$ es la reflectancia difusa a una longitud de onda dada, de una capa de espesor infinito ($> 2 \text{ mm}$) de material no transparente, y $0 < R_\infty < 1$, α es la absorbancia en unidades cm^{-1} y S , el factor de dispersión [19,20].

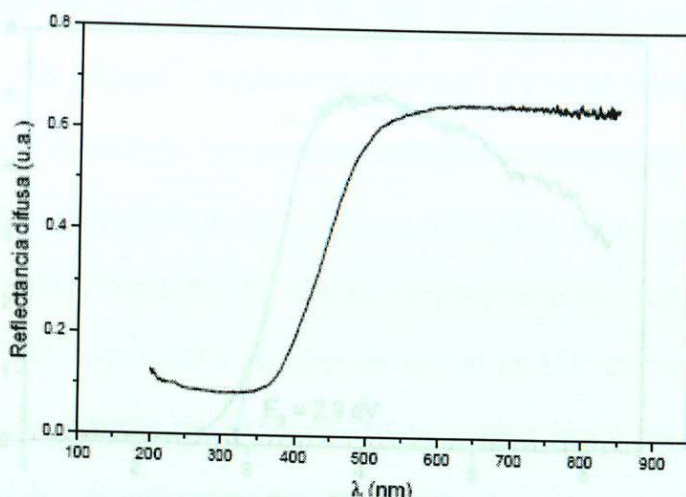


Figura 2.7. Espectro de reflectancia difusa.

En un espectro de reflectancia, la excitación óptica de los electrones desde la banda de valencia a la de conducción, se evidencia por un incremento abrupto de la absorbancia en el espectro, a la longitud de onda correspondiente a la energía de la banda prohibida, esto es conocido como borde de absorción óptico, entonces la espectroscopía de reflectancia difusa puede emplearse para obtener valores del ancho de banda prohibida, concordantes en general con los valores obtenidos por medidas de absorción en películas.

Para llevar a cabo la medición del E_g en este trabajo se utilizó un espectrómetro Ultravioleta - Visible Perkin - Elmer Lambda 35, el cual cuenta con esfera de integración de reflectancia difusa para el análisis de sólidos.

Las mediciones se realizaron colocando el material calcinado a una temperatura definida en un porta-muestras de teflón con cubierta de cuarzo.

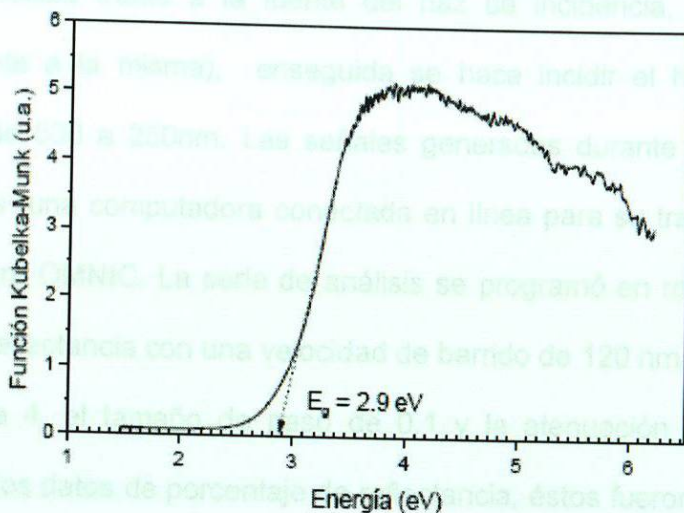


Figura 2.8. Función Kubelka-Munk en función de la energía. La extrapolación al eje de abscisas permite obtener la energía de la banda prohibida.

Con los datos de reflectancia difusa obtenidos a cierta longitud de onda, se calculó la función de corrección de Kubelka- Munk (K-M), representada en función de la energía de la luz incidente en la Figura 2.8. El ancho de la banda prohibida E_g se obtiene extrapolando la parte lineal de la gráfica de la función K-M al eje de abscisas.

Para llevar a cabo la medición del E_g en este trabajo se utilizó un espectrómetro Ultravioleta – Visible Perkin – Elmer Lambda 35, el cual cuenta con esfera de integración de reflectancia difusa para el análisis de sólidos.

Las mediciones se realizaron colocando el material calcinado a una temperatura definida en un porta-muestras de teflón con cubierta de cuarzo

(éste se coloca frente a la fuente del haz de incidencia, debido a que es transparente a la misma), enseguida se hace incidir el haz de luz en el intervalo de 500 a 250nm. Las señales generadas durante el análisis fueron enviadas a una computadora conectada en línea para su tratamiento a través del Software OMNIC. La serie de análisis se programó en modo de operación de % de reflectancia con una velocidad de barrido de 120 nm/min, una apertura del haz de 4, el tamaño de paso de 0.1 y la atenuación de 2. Una vez obtenidos los datos de porcentaje de reflectancia, éstos fueron transformados a la función Kubelka-Munk (K-M). Posteriormente se realizó la conversión de longitud de onda (nm) a energía de la luz incidente (eV) en el eje "X" para finalmente obtener la E_g extrapolando la parte lineal de la gráfica de la función K-M en unidades arbitrarias al eje de las abscisas.

➔ Líquidos

Cuando una onda electromagnética de longitud conocida incide sobre una sustancia líquida, la fracción de la radiación absorbida, ignorando las pérdidas debido a reflexiones y disipación, depende de su naturaleza y espesor. En la siguiente figura se muestra el cambio del haz cuando incide sobre una película o líquido de un material.

Para monitorear las pruebas de degradación que se mencionan más adelante se recolectaron alícuotas periódicamente las cuales fueron analizadas en un espectrofotómetro de UV - Vis, donde las condiciones de operación

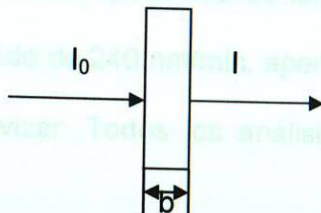


Figura 2.9. Atenuación de un haz de radiación por una muestra absorbente.

Donde I_0 es el haz incidente, I es el haz transmitido y b el espesor de la muestra absorbente a una concentración conocida C .

La Absorción (A) de la muestra o densidad óptica (D.O) del material se define como:

$$A = D.O. = \text{Log} \left(\frac{I_0}{I} \right) = \epsilon bc \quad \text{Ec. 2.11}$$

De acuerdo a la Ley de Beer que dice que la Absorción de la muestra es directamente proporcional a la concentración de la misma si el tamaño de paso (ancho de la muestra b) y la absortividad molar de la muestra es la misma. Cabe mencionar que la Ley de Beer solo es valida a concentraciones por debajo de 0.01 M.

Para monitorear las pruebas de degradación que se mencionan más adelante se recolectaron alícuotas periódicamente las cuales fueron analizadas en un espectrofotómetro de UV – Vis, donde las condiciones de operación

fueron las siguientes: barridos espectrales de longitud de onda de 500 a 200 nm, una velocidad de barrido de 240 nm/min, apertura del haz de 1, un intervalo de datos de 1 y sin suavizar. Todos los análisis se realizaron en modo de absorbancia.

Los datos de absorbancia generados en el equipo de UV/Vis y extraídos por el software "Lambda 35" fueron tratados (se graficaron las curvas de degradación de donde se tomó el cambio de absorbancia a una longitud de onda de 229, máxima absorción del 2,4-D) para determinar los parámetros cinéticos de la reacción: constante de velocidad de reacción (k) y tiempo de vida media ($t_{1/2}$). Para ello se consideró que las reacciones son de pseudo primer orden.

2.3.3 Propiedades texturales

2.3.3.1 Fisorción de Nitrógeno (N_2)

El área superficial de los materiales es otro de los factores que debe determinarse en semiconductores cuando se pretende llevar a cabo reacciones de fotocatalisis, ya que este tipo de reacciones son predominantemente de superficie. La técnica de fisorción de gases es la más usual en la determinación del área superficial y distribución del tamaño de poro de catalizadores. La fisorción se produce cuando un gas se pone en contacto

con un sólido desgasificado, originando fuerzas de Van der Waals, que pueden ser de tipo London o de tipo dipolo-dipolo, con energías que van de 1 a 5 KJmol^{-1} . Por ese motivo el nitrógeno es uno de los gases más utilizados. Al ponerse en contacto un gas con la superficie de un sólido se produce un equilibrio entre las moléculas absorbidas y las moléculas en fase gaseosa, que depende de la presión del gas y de la temperatura. La relación entre las moléculas absorbidas y la presión a temperatura constante se pueden recoger con una isoterma de absorción. 10^{-4} torr. Respecto a la temperatura de desgasificación, va a depender fuertemente la velocidad de desorción de los gases, cuanto mayor

se. Las isotermas constan de un proceso de absorción y un proceso de desorción, cuando la trayectoria de la adsorción no coincide con el de la desorción se produce una histéresis. Estas isotermas, nos informan directamente del volumen absorbido a una determinada presión y nos permiten también calcular el área superficial del sólido, el tamaño del poro y su distribución. Se puede distinguir 5 clases de isotermas que corresponden a cinco clases de sólidos diferentes, esta clasificación se basa en las diferentes interacciones que puede tener el sólido con el adsorbato y por tanto esta relacionada con la porosidad del mismo.

Las consideraciones generales de la teoría BET son:

Para determinar isotermas de absorción a 77°K se utiliza generalmente métodos volumétricos. Para ello, se introduce una cierta cantidad conocida de N_2 en un recipiente que contiene el absorbente. El volumen de gas absorbido a la presión de equilibrio es la diferencia entre el volumen de gas introducido y el que se requiere para llenar el espacio muerto a la presión de equilibrio,

construyéndose la isoterma de absorción punto a punto, introduciendo sucesivas cargas de gas, dejando tiempo suficiente para el equilibrio en cada punto. Para determinar el volumen muerto normalmente se utiliza helio. Previo al procedimiento experimental, se debe limpiar la superficie del sólido desgasificándola de los gases que pueda tener absorbidos. Esto se hace mediante la ayuda de un sistema de vacío y un aumento de la temperatura. Para determinar el área superficial y la distribución de poros, el vacío mínimo ha de ser de 10^{-4} torr. Respecto a la temperatura de desgasificación, va a depender fuertemente la velocidad de desorción de los gases, cuanto mayor sea esta mas rápidamente se desgasifica, pero hay que evitar que se produzcan cambios en la estructura del sólido.

El método mas utilizado para la determinación del área superficial es el BET, basado en la isoterma de de Brunauer, Emmet y Teller. La teoría BET esta basada en la desarrollada por Langmuir extendida a la formación de multicapas y presupone que el calor de absorción de la monocapa es distinto al de las otras capas, pero todas siguientes capas presentan el mismo calor de absorción.

Las consideraciones generales de la teoría BET son:

- No existen sitios preferenciales de absorción (es decir, todos los sitios tiene la misma energía superficial).
- No existen interacciones laterales entre moléculas adsorbidas.
- Las fuerzas de condensación son activas en la adsorción.

La determinación del área superficial de los materiales analizados en este trabajo de tesis se realizó en un equipo de fisisorción de nitrógeno, N₂, NOVA 2000e Quantachrome Instruments, utilizando el método Brunauer-Emmett-Teller (BET).

$$W \left[\frac{1}{P/P_0} - 1 \right] = \frac{1}{W_m C} + \frac{C-1}{W_m C} \left(\frac{P}{P_0} \right) \quad \text{Ec. 2.12}$$

Para la determinación del área superficial se pesaron 150 mg de muestra en una celda de cuarzo diseñada para este análisis. Enseguida la celda fue colocada en la sección de pretratamiento donde se desgasificó por 3 horas a una temperatura de 300°C para asegurar la eliminación de agua y CO₂ atrapados en los poros de la muestra. Una vez terminado éste proceso la celda fue conectada al sistema de análisis donde se aseguro una completa hermeticidad entre el equipo y la celda. Enseguida se ejecutó el software NOVA-Win del equipo para introducir el peso de la muestra, la presión atmosférica (P₀) y las condiciones del análisis (P/P₀ desde 0.025 hasta 0.3). A partir de este punto se ejecuta el programa y de manera automática el sistema de válvulas del equipo se configura para evacuar el aire contenido en la celda y alcanzar una presión interna de 0.001 torr. Simultáneamente, el sistema de enfriamiento se eleva para que celda que contiene la muestra quede sumergida en nitrógeno líquido. Una vez que la presión y temperatura de análisis se han estabilizado, de forma automática se inyectan pulsos de N₂ de volumen conocidos (volumen del manifold). La cantidad de N₂ inyectado provoca un aumento de la presión del sistema en el intervalo de estudio. El peso del gas adsorbido en la monocapa se relaciona con la expresión de BET para conocer el área superficial (véase ecuación 2.12) y posteriormente el número de

moléculas a través de la relación del tamaño (es la representación de la isoterma BET en su forma linealizada habitual).

$$\frac{1}{W[(P_0/P)-1]} = \frac{1}{W_m C} + \frac{C-1}{W_m C} \left(\frac{P}{P_0} \right) \quad \text{Ec. 2.12}$$

Donde:

Según los diferentes sistemas de calculo $V = W$

$V =$ es el volumen de gas absorbido (en condiciones normales: 760 mmHg y 273.15 K) a una presión parcial P de un adsorbato y P_0 (presión de saturación de N_2) a 77K.

$V_m =$ es el volumen de gas requerido para formar una monocapa.

$W =$ peso del gas adsorbido a presión relativa, P/P_0

$W_m =$ peso del adsorbato de una monocapa de la superficie

$C =$ constante BET relacionada con la energía de absorción.

El área superficial (S) de la muestra (área BET), se obtiene una vez conocido el volumen del gas absorbido en la monocapa (V_m), se obtiene a partir de la ecuación.

$$S = \frac{V_m AN}{M} \quad \text{Ec. 2.13}$$

donde:

A es el número de Avogadro

M es el volumen molar del gas

N es el área ocupada por cada molécula de N_2 absorbida (0.132 nm^2)

La medición de la presión de gas y de los cambios de presión permiten determinar las condiciones en el cual se forma la monocapa ($P/P^\circ=0.35$). A partir de estos datos y el peso del adsorbato se estableció el volumen de gas que compone la monocapa. Posteriormente con la ecuación 2.12 se determinó el peso de gas adsorbido el cual se relaciona directamente con el número de moléculas de nitrógeno en la superficie a través del número de Avogadro (6.02×10^{23} moléculas/mol) y entonces se puede calcular el área superficial de la muestra [22,23].

2.4 Características del Sistema de Reacción

La degradación fotocatalítica fue realizada en un reactor batch en donde la mezcla fue irradiada con luz UV a la temperatura ambiente. La fuente de UV usada fue una lámpara estándar del tipo pluma (UVP productos Cat. no 90-0012-01) con intensidad típica cercana a los 254 a 4400 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$. La lámpara de cuarzo fue sumergida en un recipiente que contenía la solución de muestra a una concentración conocida (150 ml) con 40 ppm (1.8×10^{-4} M) de 2,4-D y 150 mg de catalizador. Ambos compuestos se dejaron en agitación magnética constante, para alcanzar la saturación de oxígeno disuelto, colocando un flujo de aire seco en burbujeo por 30 min. a una velocidad de 1 ml/seg. Posteriormente se colocó la muestra durante 1 hora en total oscuridad, esto con la finalidad de alcanzar el equilibrio adsorción-desorción entre la superficie del fotocatalizador y el contaminante [19], a continuación a la solución se le irradió luz ultravioleta durante un lapso de 2 horas, tiempo durante el cual se estuvieron tomando alícuotas de 1 mL de la solución de manera periódica, mismas que fueron analizadas por espectroscopia de UV/Vis para calcular la degradación producida por dicho fenómeno. La fotodegradación fue monitoreada después a través de la banda principal de la adsorción en 229 nm en función del tiempo de la irradiación, con un espectrofotómetro UV-VIS Perkin Elmer Landa25.

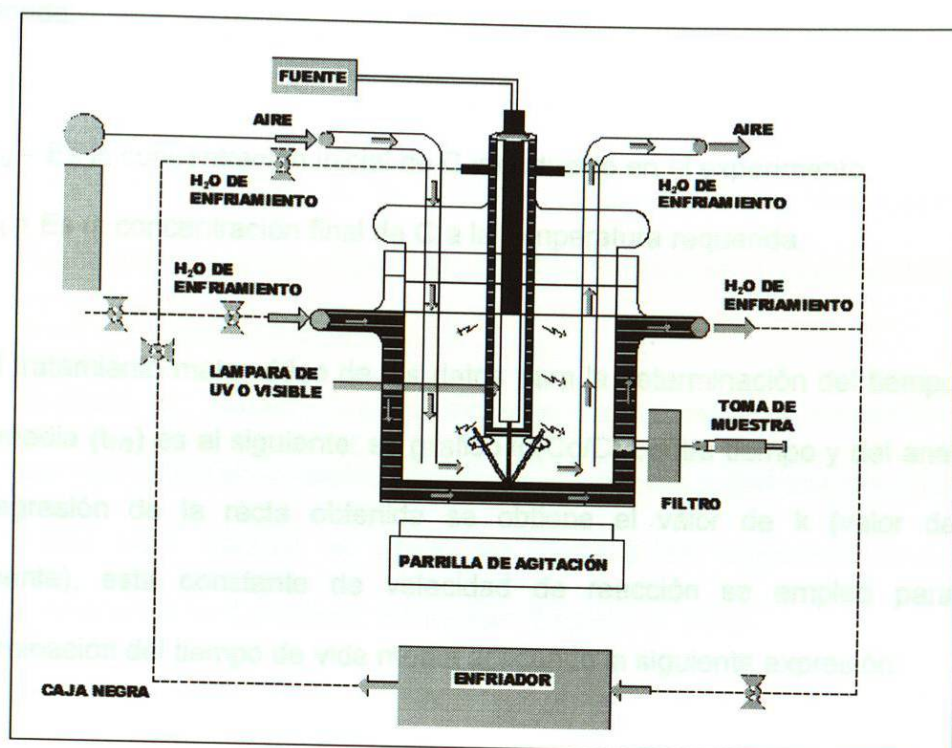


Figura 2.10. Diagrama general del sistema de reacción, utilizado en este trabajo.

En la figura 2.10 se presenta un diagrama general del sistema de reacción utilizado para la fotodegradación del ácido 2,4-diclorofenoxiacético.

La conversión fue calculada según la siguiente ecuación:

$$\text{conversión}(\%) = \frac{(C_o - C_f)}{C_o} 100 \quad \text{Ec. 2.14}$$

Donde:

C_o = Es la concentración inicial de C introducido en el experimento.

C_f = Es la concentración final de C a la temperatura requerida.

El tratamiento matemático de los datos para la determinación del tiempo de vida media ($t_{1/2}$) es el siguiente: se graficó $\ln(C_o/C)$ contra tiempo y del análisis de regresión de la recta obtenida se obtiene el valor de k (valor de la pendiente), esta constante de velocidad de reacción se empleó para la determinación del tiempo de vida media aplicando la siguiente expresión:

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{\ln 2}{k} \quad \text{Ec. 2.15}$$

2.5 Bibliografía

- [1] Chen, X. and Mao, S. S. (2007), "Titanium Dioxide Nanomaterials: Synthesis, Properties, Modifications, and Applications" Chemical Reviews, xxxx American Chemical Society.
- [2] Casado, C. (2005), "Comportamiento de membranas cerámicas de pervaporación en la deshidratación de disolventes orgánicos industriales" Tesis para obtener el grado de Doctora en Ingeniería Química, Universidad de Cantabria, Santander, España, p. 63-65.
- [3] Livage, J., Sanchez, C., Henry, M. y Doeuff, S. (1989), "The Chemistry of the Sol-Gel Process" Solid State Ionics, vol. 32/33.
- [4] González-Hernández, J. y Pérez-Robles, J. F. (2000) "Vidrios SiO_2 nanocompuestos preparados por sol-gel: revisión" Superficies y Vacío, vol. 11.
- [5] Bokhimi Morales, A., Novaro, O., López, T., Sánchez, E. y Gómez, R. (1995) "Effect of hydrolysis catalyst on the Ti deficiency and crystallite size of sol-gel TiO_2 crystalline phases" J. Mater. Res., vol. 10.
- [6] Fukuoka, M. y Makishima, A. (2003) "Effects of the Type of Alcoholic Solvent on the Formation of SiO_2 Wet Gels in Sol-Gel Process" Journal of the Ceramic Society of Japan, vol. 111 [2].
- [7] Chávez Aguirre, M. y Hernández Ramírez, A. (2007) "Efecto de las condiciones de síntesis sol-gel, en la actividad fotocatalítica de un óxido

- semiconductor” Memorias en extenso del Congreso Regional de Q.F.B., Facultad de Ciencias Químicas, Monterrey, Nuevo León, México.
- [8] Pal, M., García Serrano, J., Santiago, P. y Pal, U. (2007) “ Size-Controlled Síntesis of Spherical TiO₂ Nanoparticles: Morphology, Crystallization and Phase Transition” J. Phys. Chem. C., vol. 111.
- [9] Análisis Instrumental-Servicios técnicos de Investigación <http://www.ua.es/es/investigacion/sti/servicios/analisis_instrumental/rayosx/drx.html> Consulta: 7 de octubre de 2008.
- [10] Skoog, Holler y Nieman. (2002), *Principios de Análisis Instrumental*, España, Mc Graw Hill, 5ª edición.
- [11] Ley de Bragg <<http://www.fis.puc.cl/~rayosx/Imagenes/c.gif>> Consulta: 7 de octubre de 2008.
- [12] Microscopía Electrónica <<http://www.uv.es/vsanz/microscopia%20electronica.ppt>> Consulta: 10 de octubre de 2008.
- [13] David Brandon y Wayne D. Kaplan (1999), *Microstructural Characterization of Materials*, Inglaterra, John Wiley & Sons.
- [14] SEM <<http://www.uned.es/cristamine/mineral/metodos/sem.htm>> Consulta: 9 de octubre de 2008.
- [15] Microscopio electrónico de transmisión <<http://es.wikipedia.org/wiki/Imagen:SimpleSEMandTEM.jpg>> Consulta: 10 de octubre de 2008.

-
- [16] Análisis Instrumental – Servicios técnicos de Investigación
<http://www.ua.es/es/investigacion/sti/servicios/analisis_instrumental/microscopia/tem.html> Consulta: 10 de octubre de 2008.
- [17] Kittel, C. (1970), *Introduction to Solid State Physics*, 4th ed., John Wiley & Sons, Inc., New York.
- [18] Essick, J.M., Mather, R.T. (1993) *Characterization of a bulk semiconductor's band gap via near-absorption edge optical transmission experiment*, Am. J. Phys. 61 (7) 646-649.
- [19] Wendlandt, W.W., Hecht, H.G. (1966), *Reflectance Spectroscopy*, Wiley Interscience, New York.
- [20] Kottim, G. (1969), *Reflectance Spectroscopy*, Springer Verlag, New York.
- [21] Tandon, S.P., Gupta, J.P. (1970), *Measurement of forbidden energy gap of semiconductors by diffuse reflectance technique*, Phys. Stat. Sol. 38 363-367.
- [22] Caracterización de partículas finas. <<http://www.siemex.com.mx/BOLETINES/TecMicromeritics.pdf>> Consulta: 9 de octubre de 2008.
- [23] Manual del equipo de fisisorción de nitrógeno, N₂, NOVA 2000e Quantachrome Instruments.

3.1 Generalidades

En este capítulo se presentan los resultados de la caracterización realizada a los sistemas fotocatalíticos TiO_2 y TiO_2 impurificados con ZnO , Ga_2O_3 y GeO_2 , sintetizados por el método sol-gel. Además se presenta la correlación de sus propiedades, estructurales (utilizando difracción de rayos X, Microscopía de barrido, y microscopía de transmisión), ópticas (usando espectroscopia UV-Vis para sólidos) y texturales (empleando absorción de nitrógeno N_2) con la actividad fotocatalítica de los compuestos obtenidos.

y

Discusión

3.2 Difracción de rayos X

3.1 Generalidades

En este capítulo se presenta los resultados de la caracterización realizada a los sistemas fotocatalíticos TiO_2 y TiO_2 impurificados con ZnO , Ga_2O_3 y GeO_2 sintetizados por los métodos de sol-gel y coloidal. Además se presenta la correlación de sus propiedades, estructurales (utilizando difracción de rayos X, Microscopia de barrido, y microscopia de transmisión), ópticas (usando técnicas espectroscópicas como UV-Vis para sólidos) y texturales (empleando fisisorción de nitrógeno N_2) con la actividad fotocatalítica de los compuestos obtenidos.

En los difractogramas correspondientes a las síntesis de TiO_2 por el método sol-gel, empleando diferentes catalizadores de hidrólisis (HNO_3 , CH_3COOH ó HOAc y H_3PO_4) se observan materiales policristalinos que revelan la presencia de los picos característicos de la estructura cristalina del titanio tetragonal, anatasa, como fue principal en todas las muestras calcinadas a 400°C . Esto se puede identificar en la figura 3.1 mediante los índices de Miller correspondientes a los planos cristalográficos (101), (004), (200), (211), (204), (220), (215) y (312) [1]. Adicionalmente, se pudo distinguir que la intensidad de los picos aumenta conforme aumenta la dosis del ácido catalizador de hidrólisis, lo cual es indicativo de una mayor cristalinidad de las muestras analizadas.

3.2 Difracción de rayos X

En esta sección se presentan los resultados de la caracterización mediante la técnica de difracción de rayos X de los materiales sintetizados por el método sol-gel y por el método coloidal. A partir de dicha caracterización fue posible evidenciar las diferencias estructurales como consecuencia de las diferentes variables de síntesis que promueven diferentes mecanismos de reacción.

3.2.1 Materiales obtenidos por el Método sol-gel

3.2.1.1 TiO_2

En los difractogramas correspondientes a las síntesis de TiO_2 por el método sol-gel, empleando diferentes catalizadores de hidrólisis (HNO_3 , CH_3COOH ó HOAc y H_3PO_4) se observan materiales policristalinos que revelan la presencia de los picos característicos de la estructura cristalina del polimorfo tetragonal, anatasa, como fase principal en todas las muestras calcinadas a 400°C . Esto se puede identificar en la figura 3.1 mediante los índices de Miller correspondientes a los planos cristalográficos (101), (004), (200), (211), (204), (220), (215) y (312) [1]. Adicionalmente, se pudo distinguir que la intensidad de los picos aumenta conforme aumenta la fuerza del ácido catalizador de hidrólisis, lo cual es indicativo de una mayor cristalinidad de las muestras analizadas.

Para la misma serie de resultados (figura 3.1) se observó la presencia de una fase secundaria en las muestras preparadas con HNO_3 y HOAc . Donde la principal reflexión puede observarse alrededor de los 30 grados y corresponde a la estructura cristalina brukita (polimorfo ortorrómbico) [2]. Cabe resaltar que esta reflexión no se observó en el difractograma de la muestra preparada con H_3PO_4 , por lo tanto, este comportamiento solo puede atribuirse al catalizador de hidrólisis utilizado en la reacción de sol-gel.

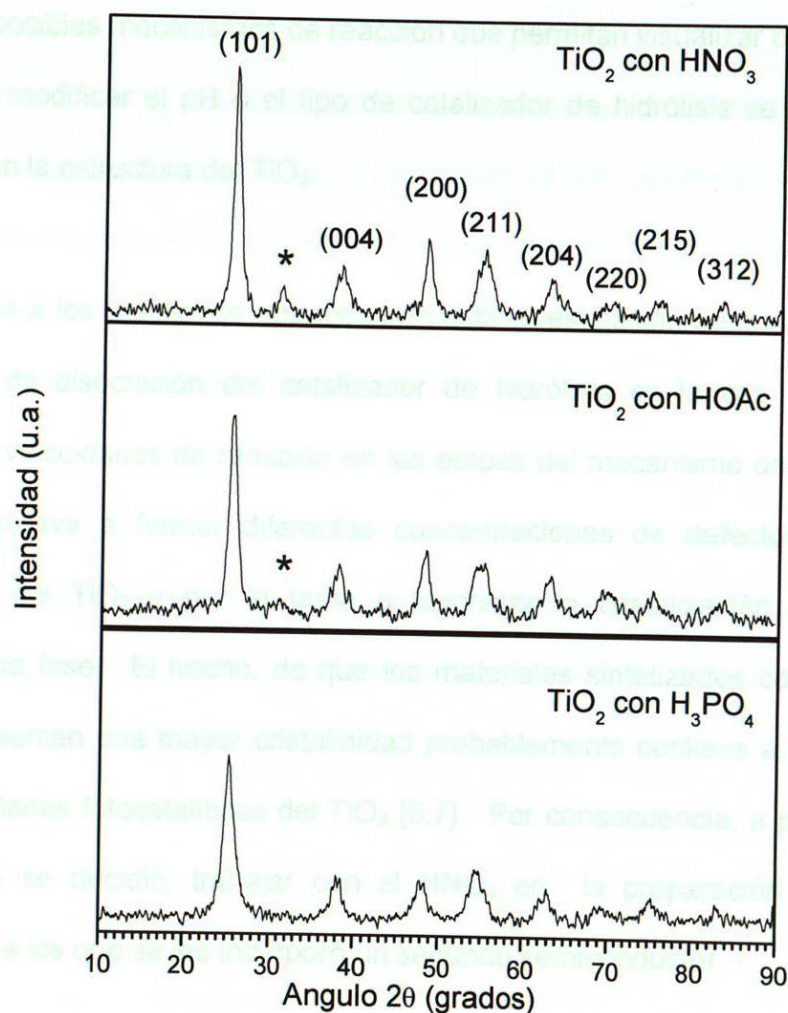


Figura 3.1. Difractogramas de los materiales obtenidos por sol-gel utilizando diferentes catalizadores de hidrólisis.

A partir de los resultados anteriores se confirmó la presencia de más de una fase presente en las muestras del TiO_2 preparadas por sol-gel y calcinadas a la misma temperatura, lo cual ya ha sido reportado anteriormente por varios autores. Algunos de ellos atribuyen este comportamiento a la influencia del pH utilizado en la preparación del material, mientras que “otros” investigadores consideran que es el tipo de catalizador de hidrólisis el que determina la concentración de cada fase de titania en la muestra [3-5]. No obstante, en ninguno de estos reportes se plantean posibles mecanismos de reacción que permitan visualizar o explicar porque al modificar el pH o el tipo de catalizador de hidrólisis se generan cambios en la estructura del TiO_2 .

En base a los resultados obtenidos en esta investigación se supone que la fuerza de disociación del catalizador de hidrólisis es la que provoca diferentes velocidades de reacción en las etapas del mecanismo de sol-gel, lo que conlleva a formar diferentes concentraciones de defectos en la estructura del TiO_2 y por lo tanto a favorecer la cristalización de una determinada fase. El hecho, de que los materiales sintetizados con ácido nítrico presenten una mayor cristalinidad probablemente conlleve a mejorar las propiedades fotocatalíticas del TiO_2 [6,7]. Por consecuencia, a partir de este punto se decidió, trabajar con el HNO_3 en la preparación de los materiales a los que se les incorporó un segundo semiconductor.

3.2.1.2 TiO_2 dopado con ZnO

Como ya se señaló en el capítulo 1 una forma de reducir el ancho de banda prohibida es por medio de la incorporación de impurezas dentro de la estructura con el fin de modificar su conductividad eléctrica y por ende el valor de su E_g , en ese trabajo se modificaron estas propiedades con la incorporación de semiconductores de menor valencia como es el Zn en su forma de ZnO .

En la figura 3.2 se muestran los difractogramas correspondientes a los materiales preparados con HNO_3 a los cuales se les incorporó diferentes porcentajes molares de ZnO como impureza. En dicha figura fue posible observar que estos difractogramas presentaron los mismos picos característicos de las fases anatasa y brukita, que la muestra de TiO_2 preparada con HNO_3 , sin embargo, se detectó un aumento en la anchura de los picos correspondientes a las reflexiones de la titania, esto se hace más evidente conforme se aumenta el porcentaje de ZnO incorporado al material, lo que implica una disminución en la cristalinidad de las muestras, tal como lo han reportado varios autores [8,9].

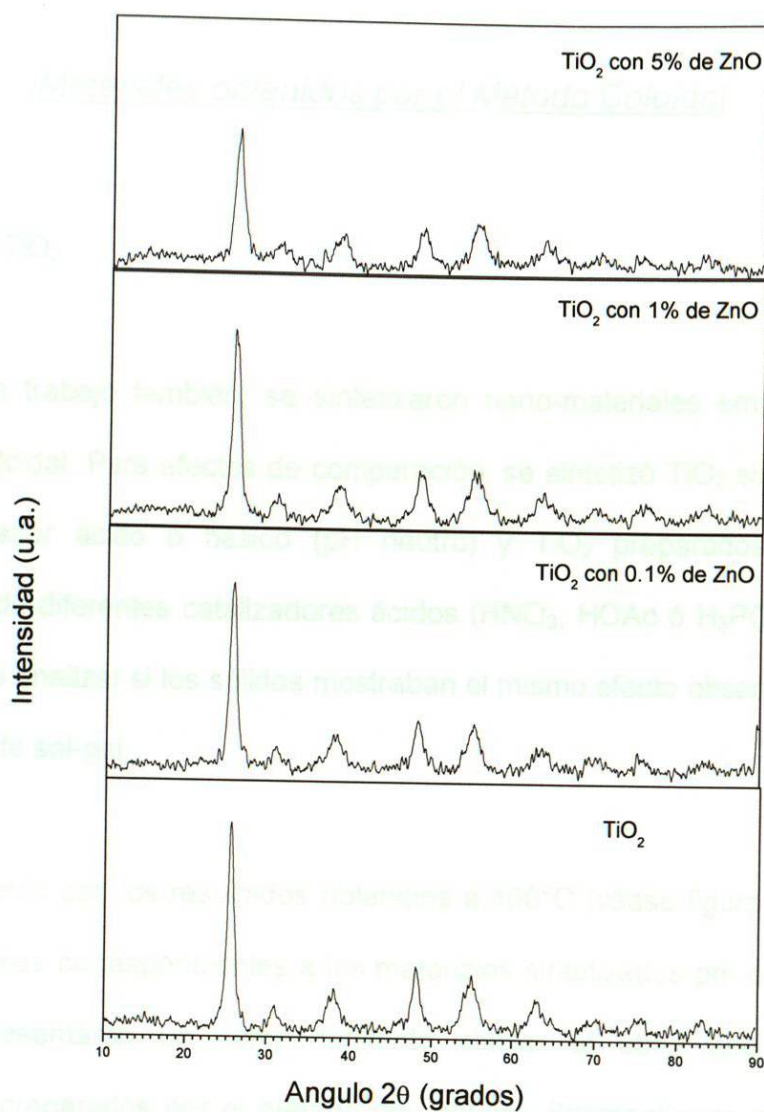


Figura 3.2. Difractogramas de TiO₂ preparado con HNO₃ y con la incorporación de Zn como impureza.

3.2.2 Materiales obtenidos por el Método Coloidal

3.2.2.1 TiO_2

En este trabajo también, se sintetizaron nano-materiales empleado el método coloidal. Para efectos de comparación, se sintetizó TiO_2 sin agregar un catalizador ácido o básico (pH neutro) y TiO_2 preparados bajo la presencia de diferentes catalizadores ácidos (HNO_3 , HOAc ó H_3PO_4) con la finalidad de analizar si los sólidos mostraban el mismo efecto observado con el método de sol-gel.

De acuerdo con los resultados obtenidos a 400°C (véase figura 3.3), los difractogramas correspondientes a los materiales sintetizados por el método coloidal presentaron un comportamiento similar al observado en los materiales preparados por el método de sol-gel. Sobresaliendo el hecho, que la muestra preparada con el ácido nítrico (mayor constante de disociación) presentó una alta cristalinidad, en cambio los materiales preparados con los otros ácidos y/o en medio neutro se remarcó un menor grado de cristalinidad, pero en casi todos los casos los materiales se orientaron hacia la formación de la fase anatasa con excepción del TiO_2 sintetizado con H_3PO_4 , el cual presentó una fase amorfa. Con este resultado, nuevamente se hace evidente la fuerte influencia que tiene la naturaleza del ácido en la metodología de preparación de los compuestos.

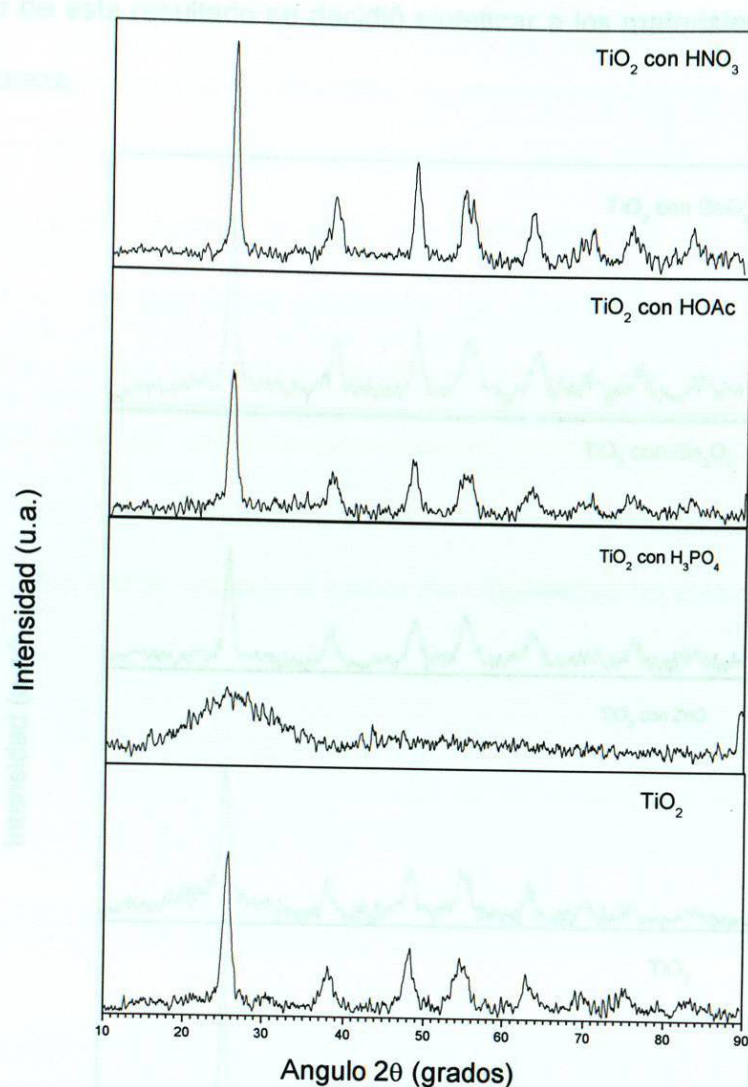


Figura 3.3. Difractogramas de TiO_2 obtenidos por el método coloidal utilizando diferentes ácidos.

3.2.2.2 TiO_2 dopado con ZnO , Ga_2O_3 y GeO_2

A partir de los resultados obtenidos para los materiales sintetizados por el método de sol-gel, se probó que el TiO_2 que contenía 5% de ZnO tenía una menor cristalinidad con respecto a los materiales que contenían 1%, por lo

que a partir de este resultado se decidió sintetizar a los materiales con solo 1% de impureza.

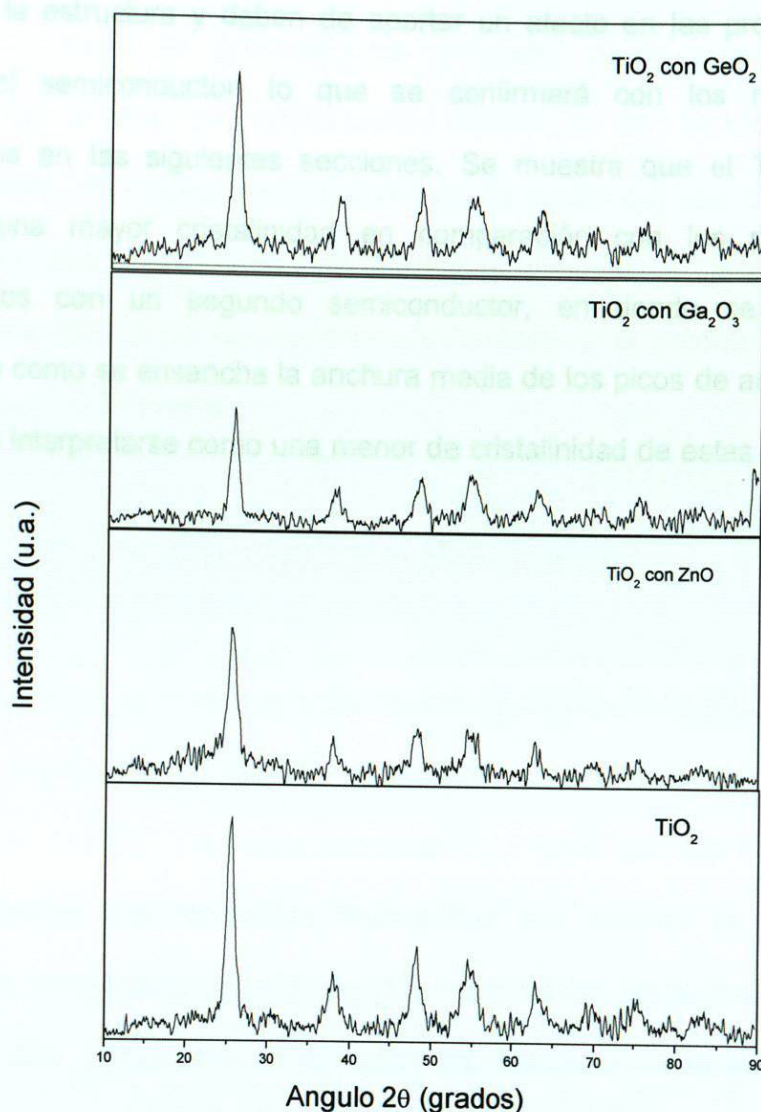


Figura 3.4. Difractogramas de TiO_2 obtenidos por el método coloidal incorporando un segundo semiconductor como impureza.

Para el caso de los materiales dopados con ZnO , Ga_2O_3 o GeO_2 , se realizó un análisis de DRX, y en ningún caso se observó la aparición de alguna reflexión correspondiente a la presencia de estos semiconductores ya sea en su estado metálico o como óxido. Por lo contrario, todas las

reflexiones correspondieron al TiO_2 . De acuerdo con la ruta de síntesis, se puede suponer que los semiconductores incorporados como impureza están dentro de la estructura y deben de aportar un efecto en las propiedades ópticas del semiconductor, lo que se confirmará con los resultados presentados en las siguientes secciones. Se muestra que el TiO_2 puro presenta una mayor cristalinidad en comparación con los materiales impurificados con un segundo semiconductor, en donde se observa claramente como se ensancha la anchura media de los picos de anatasa, lo cual puede interpretarse como una menor de cristalinidad de estas muestras [10].

3.3.1 Materiales obtenidos por el Método sol-gel

En la figura 3.5 se puede apreciar las diferencias morfológicas entre las muestras preparadas empleando diferentes catalizadores de hidrólisis (HNO_3 , HOAc , H_3PO_4) y la titania comercial (P_{25}). En el caso del TiO_2 P_{25} , la imagen muestra una morfología homogénea con tamaño de partícula promedio de aproximadamente 50 nm [11], mientras que en el caso del TiO_2 sintetizado con HNO_3 como catalizador de hidrólisis, se presentó una heterogeneidad en tamaño de las partículas en el intervalo de 0.1 μ hasta 1 μ . Para el caso del TiO_2 preparado con HOAc , También se apreció una gran heterogeneidad en el tamaño de grano. En cambio, cuando el TiO_2 fue controlado con H_3PO_4 , presentó tamaños de grano más homogéneos comparado con las muestras de TiO_2 catalizado con HNO_3 o con HOAc . A partir de estas micrografías se puede concluir que con una velocidad de hidrólisis más lenta se logró una mayor homogeneidad en la morfología de las muestras.

3.3 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

En esta sección se presentan los resultados de la caracterización mediante la técnica de microscopía electrónica de barrido. Dicha caracterización se realizó con la finalidad de evidenciar las diferencias morfológicas que presentaron los diferentes compuestos debido a las variantes manejadas en los métodos de síntesis y la incorporación de segundos semiconductores.

3.3.1 Materiales obtenidos por el Método sol-gel

En la figura 3.5 se puede apreciar las diferencias morfológicas entre las muestras preparadas empleando diferentes catalizadores de hidrólisis (HNO_3 , HOAc , H_3PO_4) y la titania comercial (P_{25}). En el caso del TiO_2 P_{25} , la imagen muestra una morfología homogénea con tamaño de partícula promedio de aproximadamente 50 nm [11], mientras que en el caso del TiO_2 sintetizado con HNO_3 como catalizador de hidrólisis, se presentó una heterogeneidad en tamaño de las partícula en el intervalo de 0.1 μ hasta 1 μ . Para el caso del TiO_2 preparado con HOAc . También se apreció una gran heterogeneidad en el tamaño de grano. En cambio, cuando el TiO_2 fue controlado con H_3PO_4 presentó tamaños de grano más homogéneos comparado con las muestras de TiO_2 catalizado con HNO_3 o con HOAc . A partir de estas micrografías se puede concluir que con una velocidad de hidrólisis más lenta se logró una mayor homogeneidad en la morfología de las muestras.

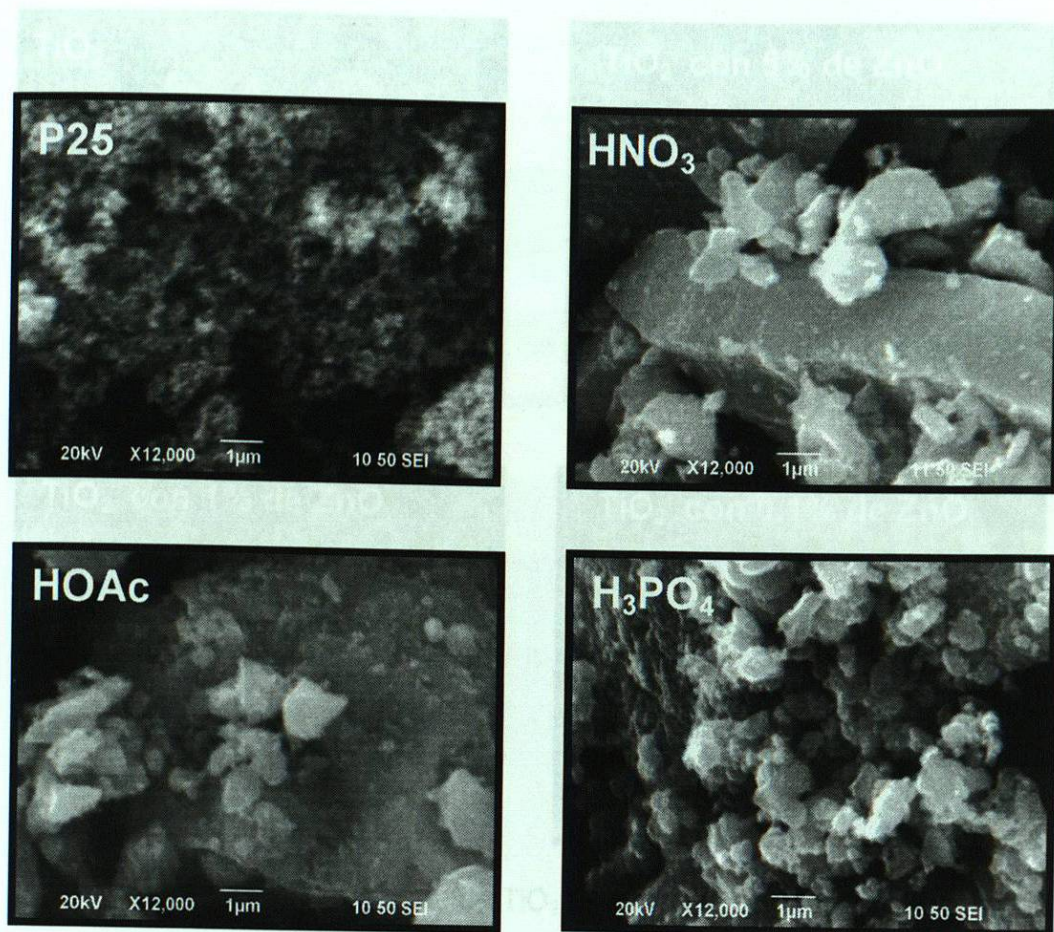


Figura 3.5. Micrografías de TiO_2 obtenidas por sol-gel con diferentes catalizadores de hidrólisis.

En la figura 3.6 se muestran las micrografías de los compuestos correspondientes a los materiales preparados con HNO_3 y a los cuales se les incorporaron diferentes porcentajes molares de ZnO como impureza. De acuerdo con estas imágenes no se observó una diferencia significativa en las morfologías de los TiO_2 's debido a la presencia del ZnO ya que en todos los casos se apreció tamaños de grano heterogéneos.

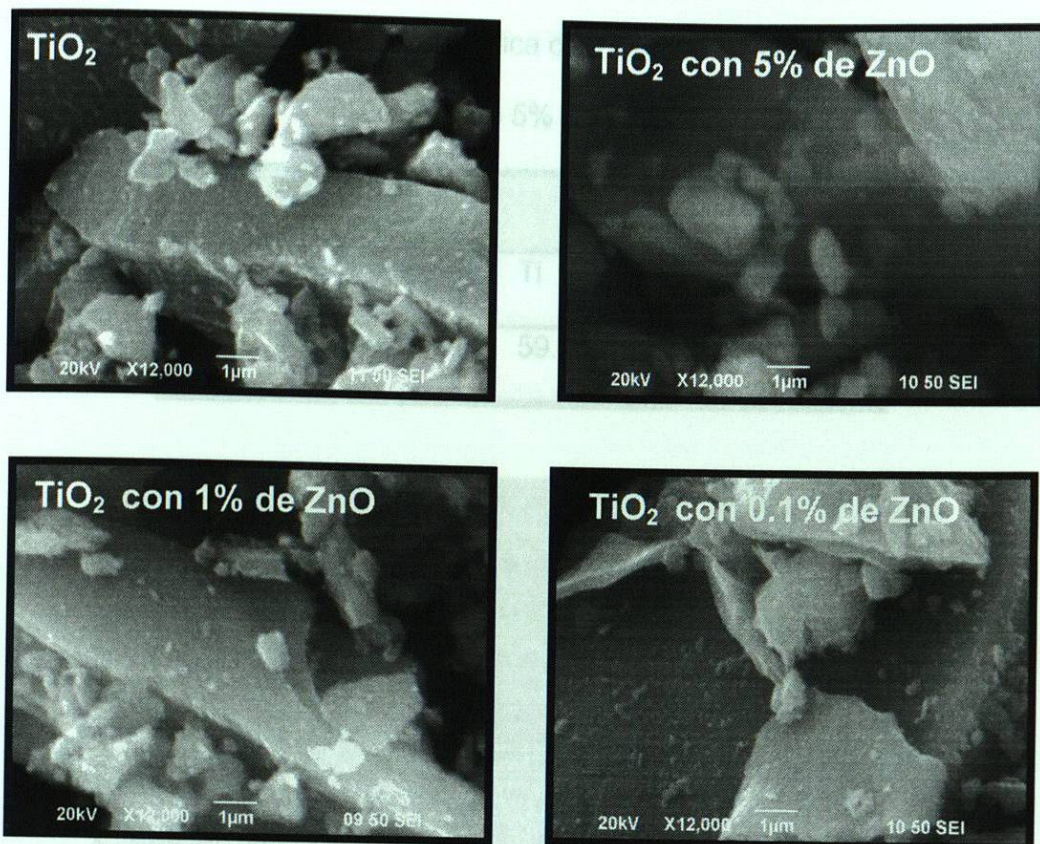


Figura 3.6. Micrografías de TiO_2 preparado con HNO_3 y con la incorporación de Zn como impureza.

Con la finalidad de corroborar la composición química de los TiO_2 's a los cuales se les incorporó ZnO, se realizó un análisis elemental por dispersión de energía (EDS). En la tabla 3.1 se presentan los resultados de EDS, sin embargo es importante remarcar que con esta técnica solo es posible cuantificar de manera confiable cantidades de ZnO mayores a 5% como consecuencia de la sensibilidad del equipo.

Un objetivo importante dentro del desarrollo de este trabajo de tesis, es sintetizar el TiO_2 por medio de la ruta de síntesis coloidal, cuya ventaja consiste en sintetizar materiales controlando la forma (morfología) de la

Tabla 3.1. Composición atómica de TiO_2 con HNO_3 a la cual se le incorporó 5% de ZnO .

Catalizador	Porcentaje		
	Ti	O	Zn
5.0 % ZnO-TiO_2	59.9	36.3	3.8

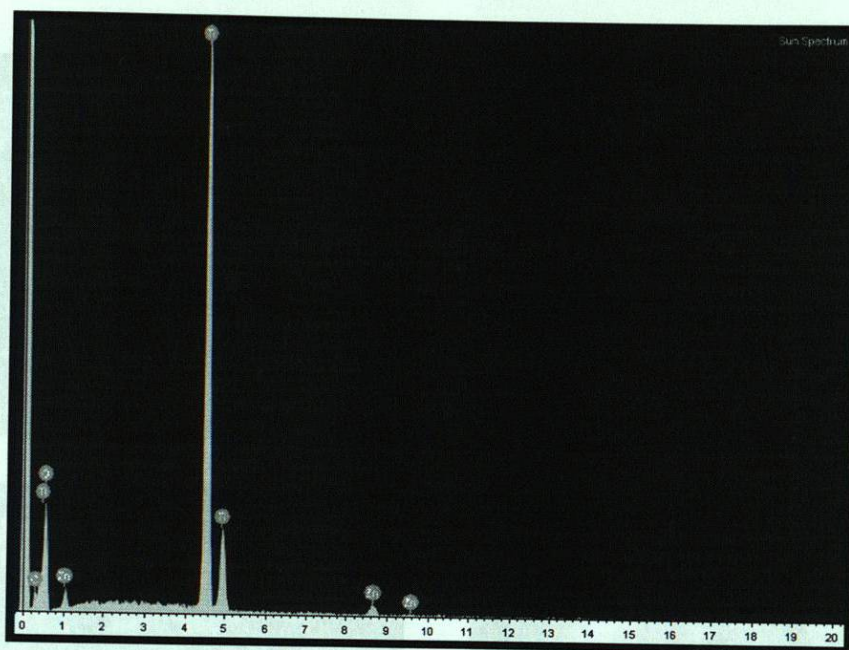


Figura 3.7. Análisis por dispersión de energía del TiO_2 preparado con HNO_3 al cual se le incorporó 5 % de ZnO .

3.3.2 Materiales obtenidos por el Método Coloidal

Un objetivo importante dentro del desarrollo de este trabajo de tesis, es sintetizar el TiO_2 por medio de la ruta de síntesis coloidal, cuya ventaja consiste en sintetizar materiales controlando la forma (morfología) de la

partícula para ver el efecto que tiene este parámetro sobre las propiedades fotocatalíticas del TiO_2 , y a partir de ahí poder potencializarlas.

En la figura 3.8 se presentan las micrografías de las muestras de TiO_2 obtenidas por la ruta coloidal y donde el parámetro estudiado fue el ácido empleado para controlar la velocidad de hidrólisis durante la síntesis.

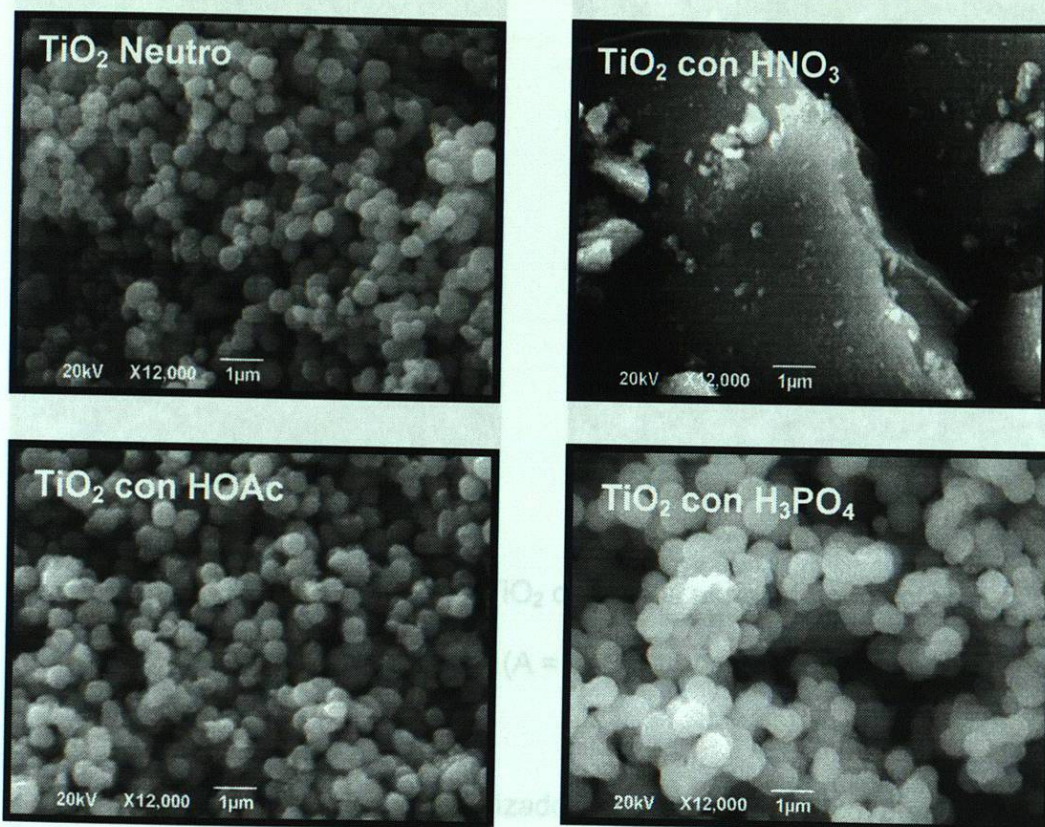


Figura 3.8. Micrografías de TiO_2 obtenidos por el método coloidal utilizando diferentes ácidos.

A partir de las micrografías se puede apreciar que cuando se utilizó al HOAc y al H_3PO_4 como catalizador de hidrólisis, se obtuvieron partículas con tamaños muy similares al TiO_2 sintetizado sin el catalizador de hidrólisis

(400nm). Cabe señalar que este tamaño puede ser modificado al variar las proporciones de los precursores durante la síntesis inicial [12,13].

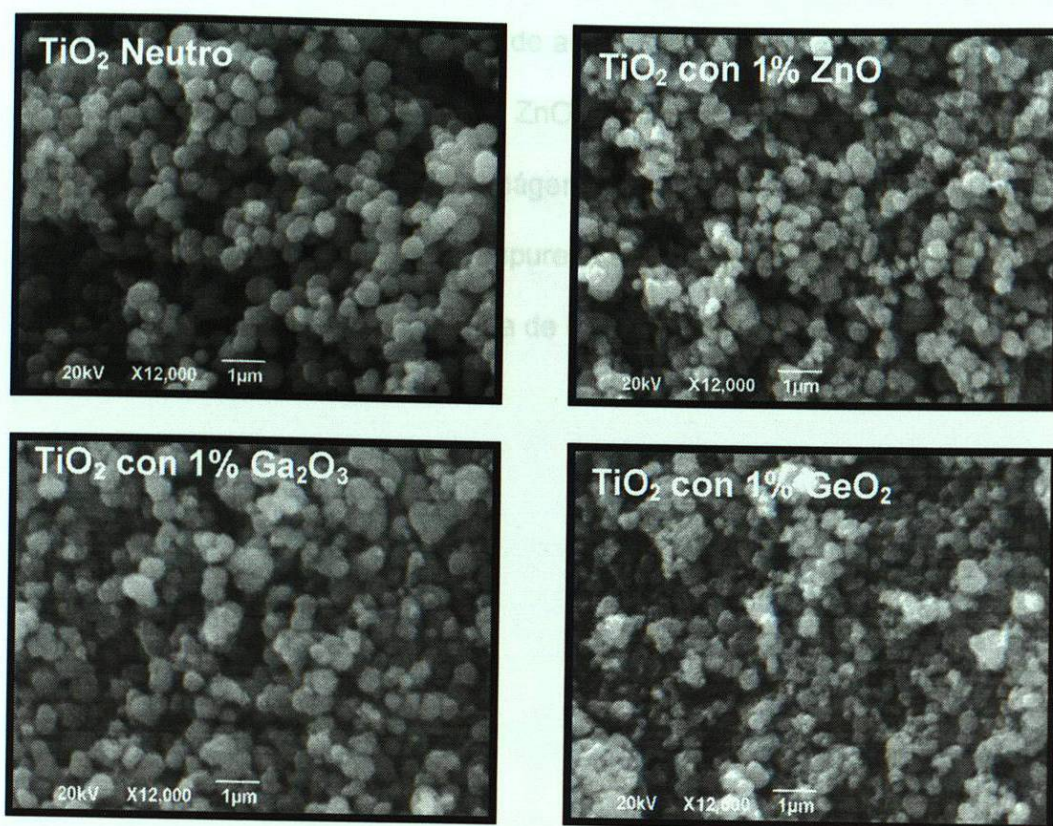


Figura 3.9. Micrografías de TiO_2 obtenidos por el método coloidal incorporando 1% de A ($A = \text{ZnO}$, Ga_2O_3 o GeO_2).

Por otro lado, los sólidos sintetizados con ácido fosfórico presentaron una mayor homogeneidad y menor dispersión en las partículas obtenidas, dichas partículas fueron de aproximadamente 500 nm y tuvieron forma esferoidal. En cambio cuando se utilizó HNO_3 en la preparación del TiO_2 las partículas obtenidas presentaron una gran heterogeneidad en su tamaño y morfología. A partir de estas imágenes se puede concluir que existe una gran dependencia entre la fuerza del ácido que controla la velocidad de hidrólisis durante la síntesis y la morfología.

Sumado a lo anterior, se realizó la incorporación de otros semiconductores como impurezas al A-TiO₂ (A = ZnO, Ga₂O₃ o GeO₂) bajo pH neutro con la finalidad de estudiar su influencia, la concentración molar utilizada fue del 1% y se seleccionó de acuerdo la eficiencia fotocatalítica de los catalizadores impurificados con ZnO a diferentes porcentajes molares. En la figura 3.9 se presentan las imágenes correspondientes y es evidente que la incorporación de una impureza aparentemente ocasiona una heterogeneidad en el tamaño y forma de las partículas.

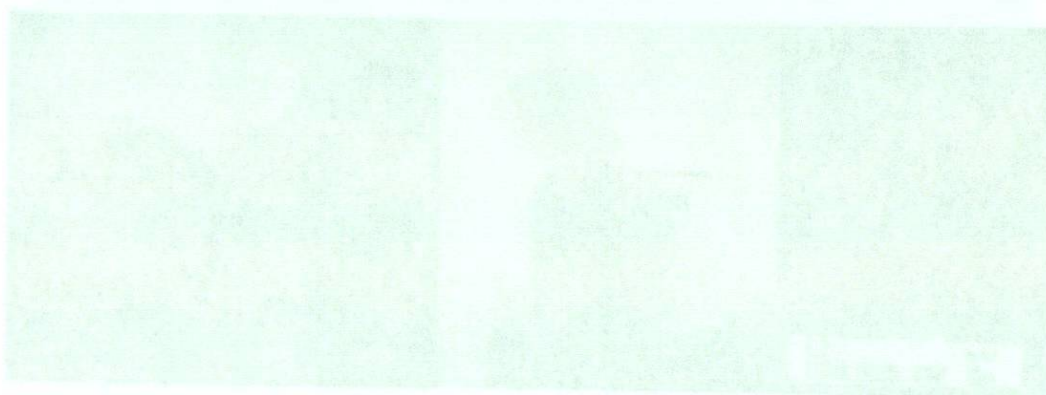


Figura 3.10, Macrofotografía de MET de la muestra de TiO₂ tratada a 400°C.

En la figura 3.11 se muestra una imagen ampliada de los granos de TiO₂ y tratado a 400°C. Por la diferencia en el contraste, se puede observar los cristales (planos cristalinos), los cuales siguen una tendencia hexagonal de los átomos y muy probablemente esto ocasiona cambios en la actividad fotocatalítica [18].

3.4 Microscopía Electrónica de Transmisión (MET)

En la figura 3.10 se presenta una macrofotografía de MET de la muestra de TiO_2 tratada a 400°C . Ahí se puede notar, que las partículas esféricas están formados por partículas aglomeradas con tamaño de grano de aproximadamente 20 nm, el tamaño de estas partículas explica el porque dependiendo de la concentración de reactivos durante la síntesis se obtienen diferentes valores de E_g [13], tal como ha sido reportado para materiales de tamaño nanométrico [14,15].

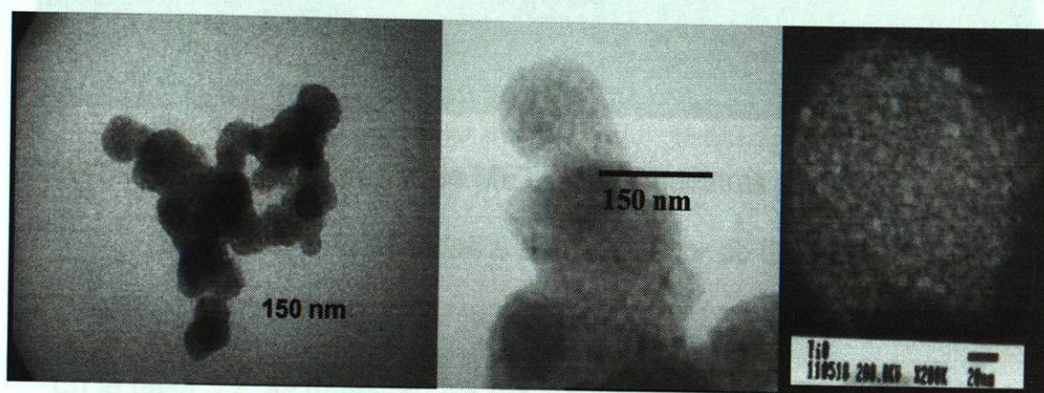


Figura 3.10. Macrofotografía de MET de la muestra de TiO_2 tratada a 400°C .

En la figura 3.11 se muestra una imagen ampliada de los granos de TiO_2 y tratada a 400°C . Por la diferencia en el contraste, se puede observar las lámelas (planos cristalinos), las cuales siguen una tendencia hexagonal de las mismas y muy probablemente esto ocasione cambios en la actividad fotocatalítica [16].

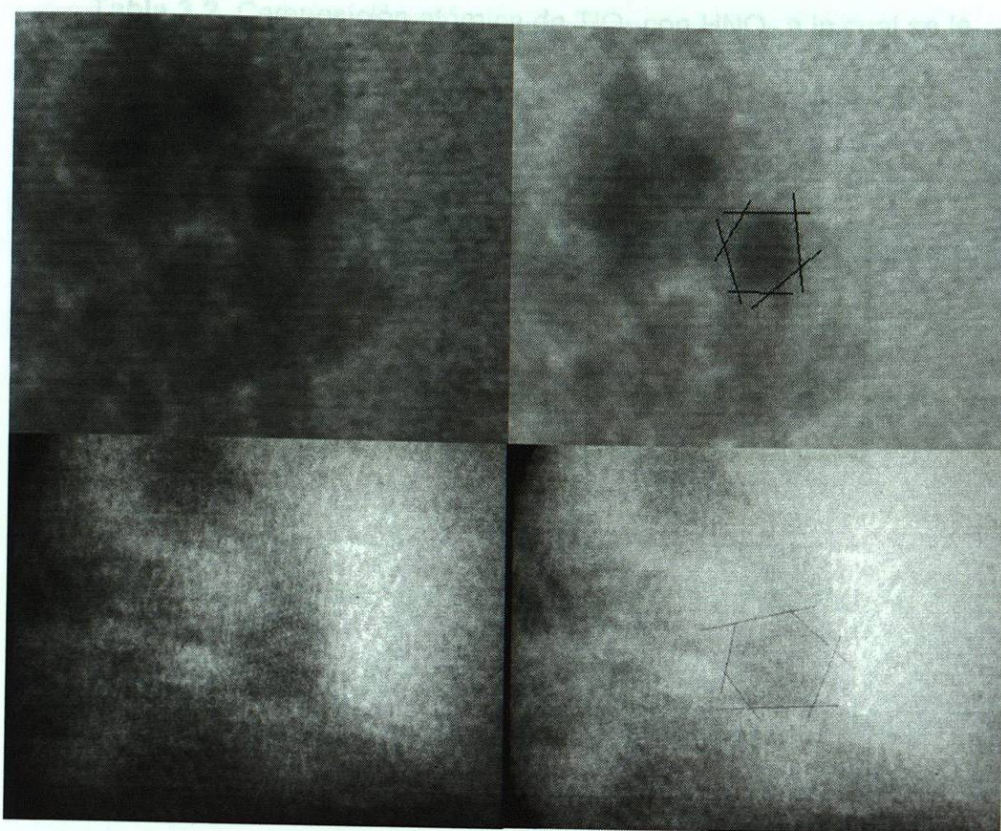


Figura 3.11. Microfotografías de MET, de las muestras de TiO_2 , calcinadas a $400\text{ }^\circ\text{C}$ y sintetizadas a sin catalizador de hidrólisis.

En la tabla 3.2, se muestran los resultados de MET-EDX, realizados a las muestras de ZnO-TiO_2 , en estos análisis químicos podemos notar que hay una relación entre la concentración ZnO incorporado en las muestras y el Zn cuantificado en la superficie. Lo cual confirma que durante la síntesis una parte del catión se incorporo en la estructura del TiO_2 .

3.5.2 **Tabla 3.2.** Composición atómica de TiO_2 con HNO_3 a la cual se le incorporó diferentes proporciones de Zn, análisis por MET-EDS

Catalizador	Porcentaje		
	Ti	O	Zn
1.0 % ZnO-TiO_2	63.5	35.3	1.3

3.5.1 Materiales obtenidos por el Método sol-gel

3.5.1.1 TiO_2

En la figura 3.12 se muestran los espectros de reflectancia correspondientes a los compuestos de TiO_2 preparados con diferentes catalizadores de hidrólisis por el método sol-gel.

3.5 Espectroscopía de Ultravioleta-Visible

Como se ha mencionado, una característica básica de los materiales, semiconductores en aplicaciones en degradación de contaminantes empleando la tecnología de fotocatalisis, es la determinación de su ancho de banda. Durante el desarrollo de esta tesis se determinó el ancho de banda a partir de los espectros de reflectancia difusa con un ajuste por Kuberka-Munk, como se ha discutido en el capítulo 2.

3.5.1 Materiales obtenidos por el Método sol-gel

3.5.1.1 TiO_2

En la figura 3.12 se muestran los espectros de reflectancia correspondientes a los compuestos de TiO_2 preparados con diferentes catalizadores de hidrólisis por el método sol-gel.

Los resultados de los valores de E_g se resumen en la tabla 3.1. Estos valores de E_g disminuyen directamente con la disminución de la fuerza de asociación del ácido utilizado como catalizador de hidrólisis, este efecto posiblemente se ve reflejado en el número de vacancias existentes en el material, y que se traduce como una disminución en el valor de E_g del catalizador [17]. A partir de este resultado se puede inferir que existe un

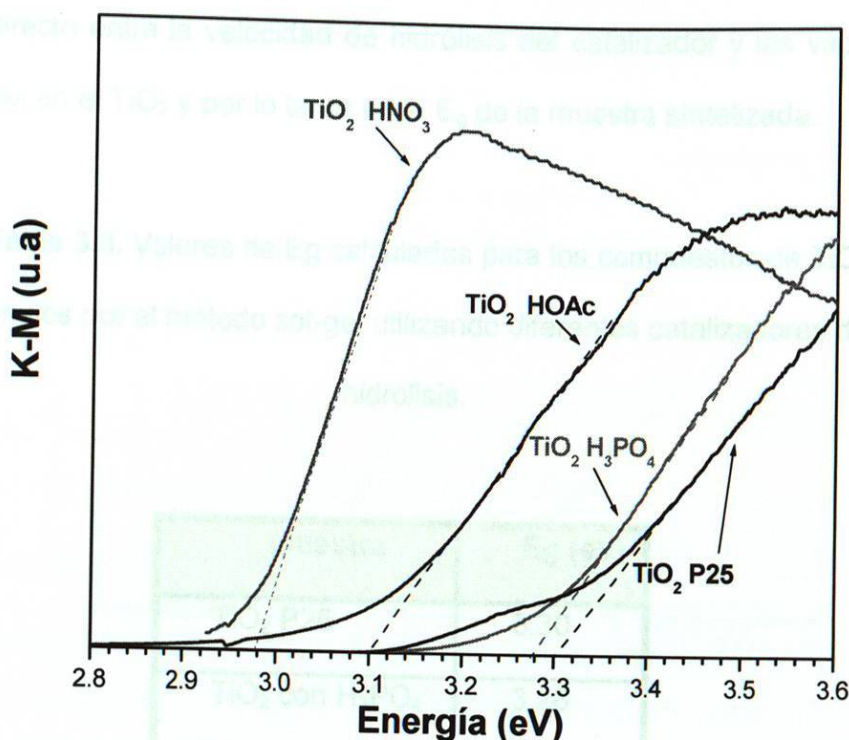


Figura 3.12. Espectros de reflectancia de UV-Vis de los compuestos de TiO_2 preparados con diferentes catalizadores de hidrólisis.

Ahí se puede evidenciar el corrimiento en los espectros de reflectancia hacia valores de energía menores, esto como un efecto del ácido utilizado como catalizador de hidrólisis. Este corrimiento está relacionado con un cambio en el valor de E_g , lo cual se determinó extrapolando la parte lineal de la gráfica como se describió el capítulo 2.

3.3.1.2 TiO_2 preparado con ZnO

Los resultados de los valores de E_g se resumen en la tabla 3.3. Estos valores de E_g disminuyen directamente con la disminución de la fuerza de disociación del ácido utilizado como catalizador de hidrólisis, este efecto posiblemente se ve reflejado en el número de vacancias existentes en el material, y que se traduce como una disminución en el valor de E_g del catalizador [17]. A partir de este resultado se puede inferir que existe un

efecto directo entre la velocidad de hidrólisis del catalizador y las vacantes existentes en el TiO_2 y por lo tanto en el E_g de la muestra sintetizada.

Tabla 3.3. Valores de E_g calculados para los compuestos de TiO_2 obtenidos por el método sol-gel utilizando diferentes catalizadores de hidrólisis.

Muestra	E_g (eV)
TiO_2 P25	3.30
TiO_2 con H_3PO_4	3.28
TiO_2 con HOAc	3.10
TiO_2 con HNO_3	2.98

De acuerdo a los resultados anteriores, se buscó aprovechar el corrimiento del E_g , para adicionarle un segundo semiconductor con el objeto de impurificarlo y lograr una mejora en esta propiedad.

3.5.1.2 TiO_2 dopado con ZnO

En la figura 3.13 se muestran los espectros correspondientes a las muestras de TiO_2 sintetizado con HNO_3 y al cuales se les incorporaron diferentes porcentajes molares de ZnO .

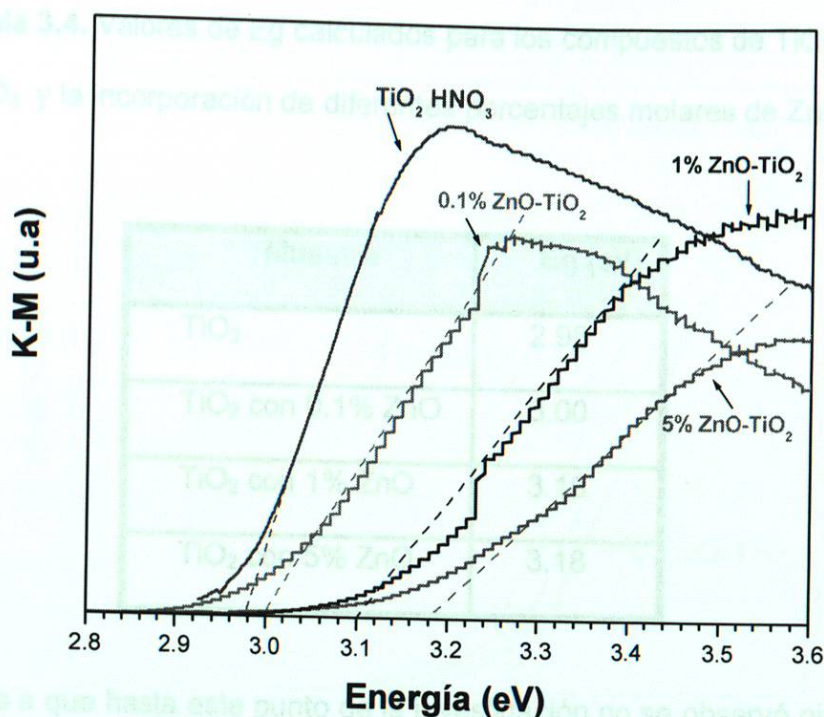


Figura 3.13. Espectros de reflectancia de UV-Vis de los compuestos de TiO₂ con HNO₃ y con la incorporación de ZnO como impureza.

De acuerdo con los resultados se observó que a un mayor porcentaje molar de ZnO incorporado al TiO₂ existe una mayor tendencia a aumentar el valor del Eg. Los resultados de los valores de Eg se incluyen en la tabla 3.4. Este comportamiento de desplazar el Eg hacia energías mayores ha sido reportado por diversos autores como consecuencia de la incorporación de ZnO en el TiO₂ como impureza [18,19], además se ha observado que mejoran la actividad en la degradación de contaminantes orgánicos, lo cual muchas veces no es posible con los materiales sin impurificar que presentan valores de Eg menores.

Tabla 3.4. Valores de E_g calculados para los compuestos de TiO_2 con HNO_3 y la incorporación de diferentes porcentajes molares de ZnO .

Muestra	E_g (eV)
TiO_2	2.98
TiO_2 con 0.1% ZnO	3.00
TiO_2 con 1% ZnO	3.10
TiO_2 con 5% ZnO	3.18

Debido a que hasta este punto de la investigación no se observó ninguna disminución importante del E_g , cuando los materiales fueron impurificados con diferentes concentraciones de ZnO . En la siguiente etapa de este trabajo se decidió impurificar el TiO_2 con materiales de mayor valencia como son Ga y Ge en su forma de óxido. En la siguiente sección se presentan los resultados.

3.5.2 Materiales obtenidos por el Método Coloidal

En los materiales sintetizados por el método coloidal y empleando 1% de las diferentes impurezas (ZnO , Ga_2O_3 y GeO_2) se observó un efecto directo entre el valor del E_g y el estado de valencia de la impureza (véase figura 3.14 y tabla 3.5). Tal como ha sido reportado en la literatura para átomos de similar tamaño pero con diferentes valencias es importante destacar que existe una disminución en el valor de E_g cuando el átomo de la impureza tiene mayor valencia.

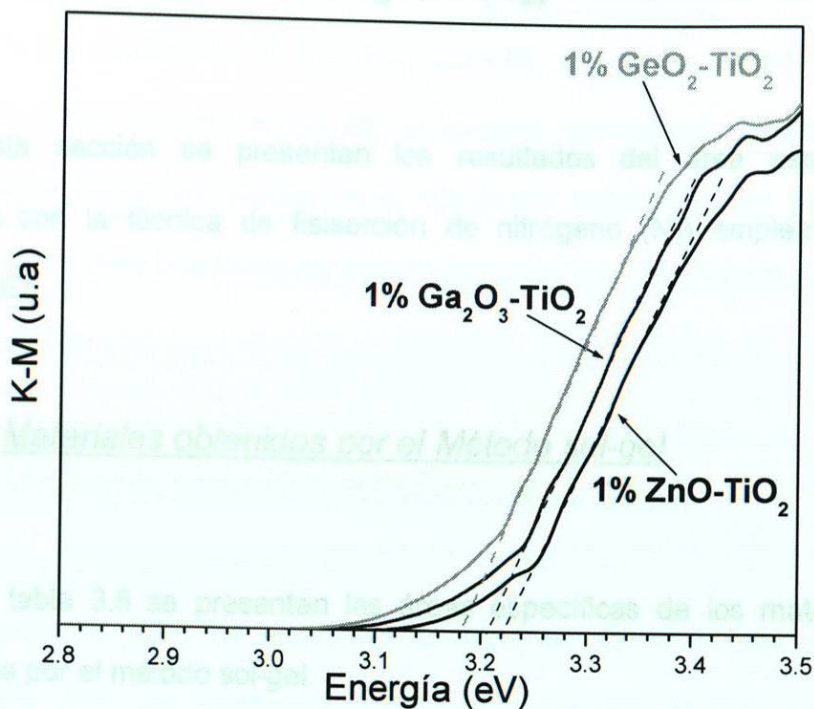
3.6. Fijación de Nitrógeno (N_2)

Figura 3.14. Espectros de reflectancia de UV-Vis de los compuestos de TiO_2 con HNO_3 y con la incorporación de ZnO , GeO_2 y Ga_2O_3 como impureza.

Tabla 3.5. Valores de E_g calculados para los compuestos de TiO_2 con la incorporación de diferentes impurezas al 1%.

Muestra	E_g (eV)
TiO_2	2.98
TiO_2 con ZnO	3.22
TiO_2 con Ga_2O_3	3.20
TiO_2 con GeO_2	3.18

3.6. Fisorción de Nitrógeno (N_2)

En esta sección se presentan los resultados del área específica obtenidos con la técnica de fisorción de nitrógeno (N_2) empleando el método BET.

3.6.1 *Materiales obtenidos por el Método sol-gel*

En la tabla 3.6 se presentan las áreas específicas de los materiales preparados por el método sol-gel.

Tabla 3.6. Valores de las áreas superficiales específicas de los materiales obtenidos por el método sol-gel.

Muestra	Área Superficial (m^2/g)
TiO ₂ P25	53
TiO ₂ con H ₃ PO ₄	245
TiO ₂ con HOAc	125
TiO ₂ con HNO ₃	90
TiO ₂ HNO ₃ con 0.1% ZnO	93
TiO ₂ HNO ₃ con 1% ZnO	119
TiO ₂ HNO ₃ con 5% ZnO	117

En esta tabla podemos observar una tendencia entre el área superficial y el efecto del catalizador de hidrólisis durante la síntesis. Como era de esperarse, debido a que uno de los parámetros importantes dentro de la síntesis del material por sol-gel es el efecto del catalizador de hidrólisis (ácido utilizado), hay que destacar que se presenta una mayor área a menor fuerza del ácido.

3.6.2 Materiales obtenidos por el Método Coloidal

3.7.1 Efectos del 2,4-D

Los resultados para los materiales sintetizados por la técnica coloidal (véase tabla 3.7), no mostraron una variación significativa en el área específica, muy probablemente por que la rutina de síntesis llevada a cabo permitió que la hidrólisis sea muy lenta lo que posiblemente facilitó el crecimiento y acomodo uniforme de las partículas disminuyendo la porosidad de los mismo.

Tabla 3.7. Valores de las áreas superficiales específicas de los materiales obtenidos por el método coloidal.

Muestra	Área Superficial (m ² /g)
TiO ₂	48
TiO ₂ con HNO ₃	49
TiO ₂ con HOAc	53
TiO ₂ con H ₃ PO ₄	55

3.7 Pruebas Fotocatalíticas

Los compuestos de TiO_2 obtenidos tanto por el método sol-gel, así como para el método coloidal fueron probados en la degradación fotocatalítica del herbicida ácido 2,4-diclorofenoxiacético y la evolución de la degradación en función de tiempo se explica en los siguientes párrafos, llevándose a cabo por medio de los espectros de absorción en el Ultravioleta-visible.

3.7.1 Fotólisis del 2,4-D

En esta sección se presenta el resultado obtenido de la prueba de fotólisis, dicha prueba se realizó con la finalidad de conocer la magnitud de este fenómeno en el herbicida 2,4-D.

En la figura 3.15, podemos ver la degradación fotocatalítica, efectuada solo por la radiación ultravioleta, también conocida como fotólisis es decir, se coloca 150 mL de solución de 2,4-D en una concentración de 40 ppm, en el reactor descrito en el capítulo anterior, bajo agitación magnética, incorporando un flujo de aire a razón de 1 mL/min., esto con el fin de saturar la solución con oxígeno.

Posteriormente se introdujo la fuente de radiación ultravioleta, se cerro todo el sistema en oscuridad absoluta (para que la única radiación interactuante con el sistema sea la radiación ultravioleta incorporada) y se tomo una muestra cada 15 minutos durante dos horas las cuales fueron

analizadas por espectroscopía de UV-Vis, el cual nos indicara al seguir la banda característica del 2,4-D (229 nm) como va desapareciendo con el tiempo. En dicha figura se aprecia un cambio en la concentración inicial de aproximadamente el 25% en un tiempo de 2 horas, dicho cambio se debe al efecto de lámpara de UV.

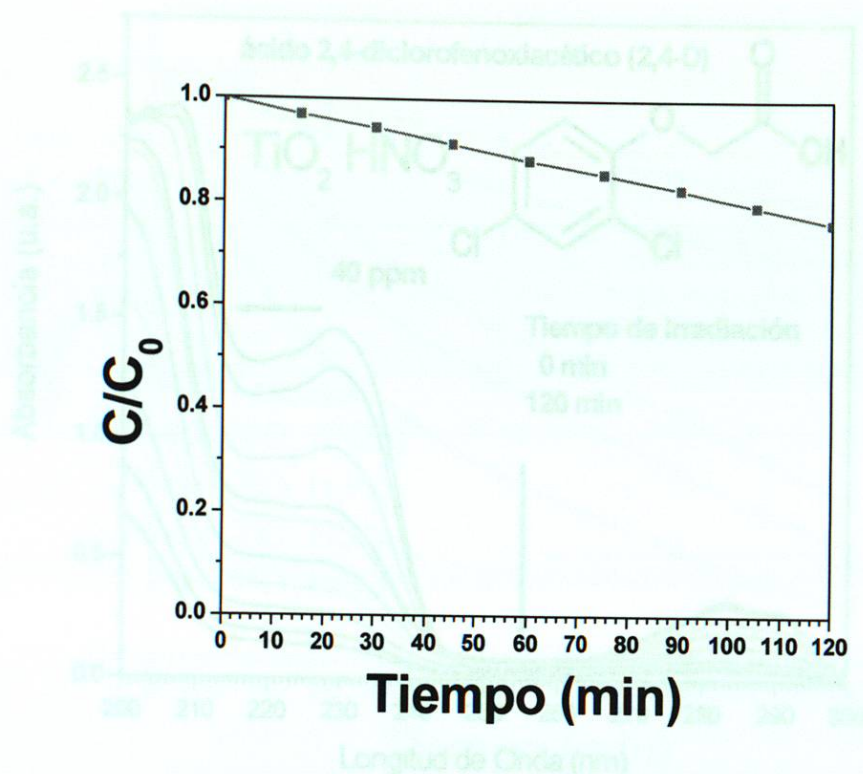


Figura 3.15. Curva de Fotólisis del ácido 2,4-diclorofenoxiacético.

Figura 3.18. Curva de Degradación del ácido 2,4-diclorofenoxiacético con

3.7.2 Pruebas fotocatalíticas con los materiales obtenidos por el método sol-gel

En la figura 3.16 se muestra las curvas de degradación del ácido 2,4-diclorofenoxiacético con luz ultravioleta usando como fotocatalizador el TiO_2 (utilizando HNO_3 como catalizador de hidrólisis durante la síntesis). El resto de las curvas de degradación siguieron un comportamiento similar. Cabe

mentonar que es a partir de las curvas de degradación obtenidas de cada reacción fotocatalítica de donde se determina el cambio de la absorbancia en la banda de 229 nm y posteriormente el cambio en la concentración con respecto al tiempo para obtener las gráficas de degradación fotocatalítica como se muestra en la figura 3.16.

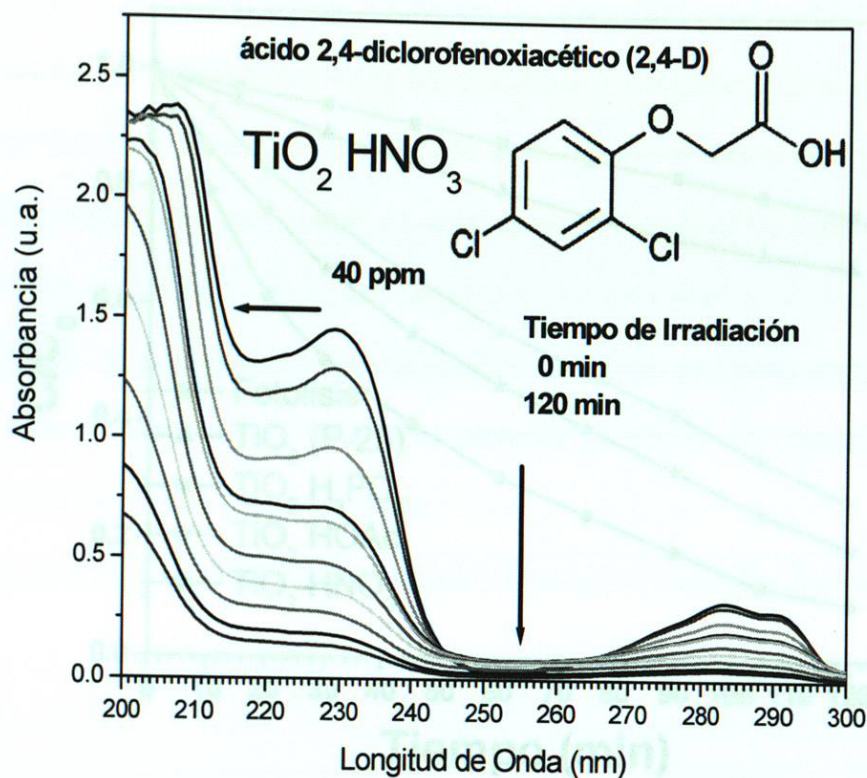


Figura 3.16. Curva de Degradación del ácido 2,4-diclorofenoxiacético con luz ultravioleta usando TiO_2 con HNO_3 como fotocatalizador.

En la figura 3.17 se muestran las gráficas de degradación fotocatalítica del 2,4-D utilizando los compuestos de TiO_2 sintetizados con diferentes catalizadores de hidrólisis por el método sol-gel. Aquí se puede observar uno de los más importantes resultados de este trabajo de tesis, donde se muestra la modificación fisicoquímica de los materiales

sintetizados en función a la fuerza de disociación del ácido utilizado, lo cual probablemente produzca una mayor deficiencia de Ti en la estructura a medida que tenemos un ácido con una mayor velocidad de hidrólisis tal como ha sido reportado [3].

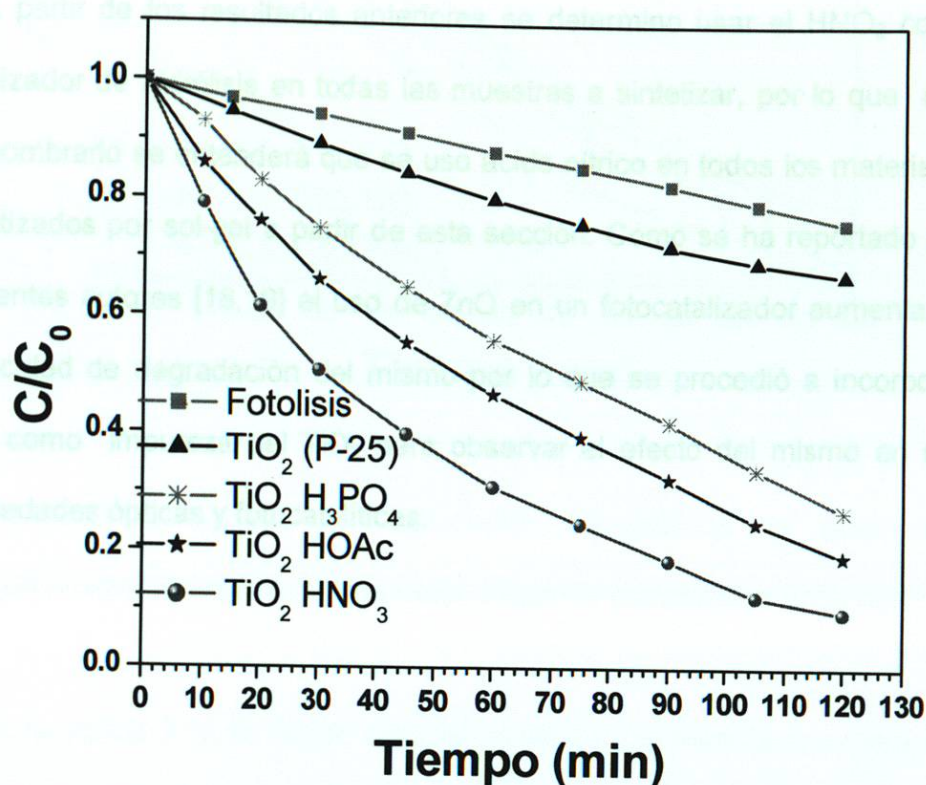


Figura 3.17. Gráficas de degradación fotocatalítica del ácido 2,4-diclorofenoxiacético bajo luz ultravioleta.

Esta deficiencia produce un cambio mayor en la energía de banda prohibida de los fotocatalizadores logrando una mayor degradación y presentando tiempos de vida media que varían entre los 58 min para el TiO_2 sintetizado con H_3PO_4 , así como 38 min para el TiO_2 sintetizado con HOAc , y 36 min para el TiO_2 sintetizado con HNO_3 , cabe recordar estos materiales presentaron E_g 's de 3.28 eV, 3.10 eV y 2.98 eV respectivamente, lo que

implicaría una completa relación entre el ácido de síntesis y la Eg de los materiales como se discutió anteriormente y por ende la actividad fotocatalítica de las muestras tal como ha sido reportado por diversos autores [20,21].

A partir de los resultados anteriores se determino usar el HNO_3 como catalizador de hidrólisis en todas las muestras a sintetizar, por lo que aun sin nombrarlo se entenderá que se uso ácido nítrico en todos los materiales sintetizados por sol-gel a partir de esta sección. Como se ha reportado por diferentes autores [18,19] el uso de ZnO en un fotocatalizador aumenta su capacidad de degradación del mismo por lo que se procedió a incorporar ZnO como impureza del TiO_2 para observar el efecto del mismo en sus propiedades ópticas y fotocatalíticas.

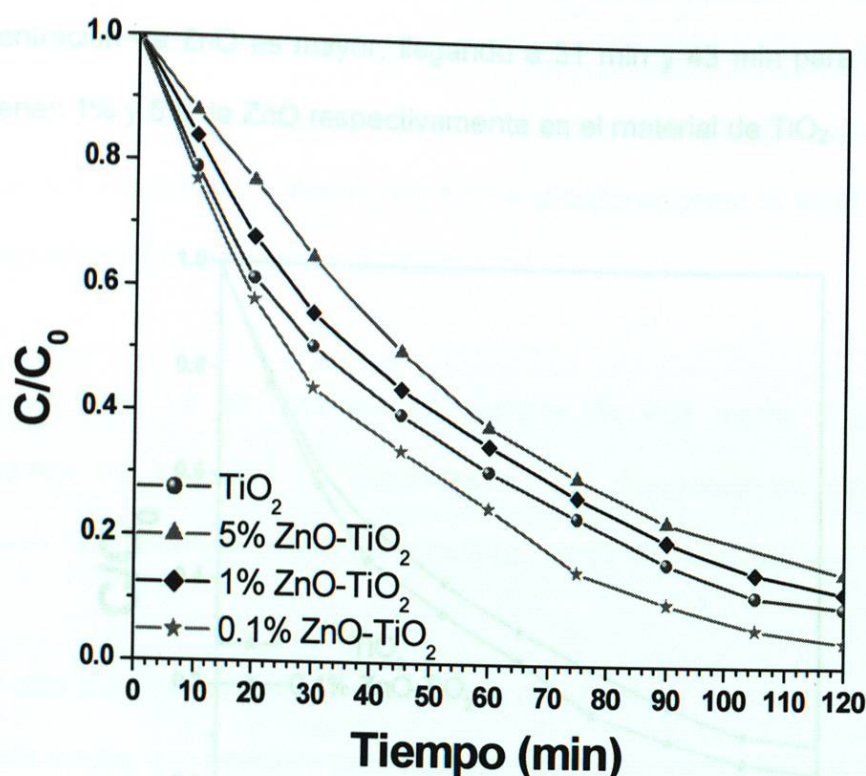


Figura 3.18. Gráficas de degradación fotocatalítica del ácido 2,4-diclorofenoxiacético bajo luz ultravioleta utilizando compuestos ZnO-TiO₂.

En la gráfica 3.18 se puede apreciar el efecto que tiene la incorporación del ZnO a diferentes concentraciones en los compuestos de TiO₂, y por lo tanto en la degradación del 2,4-D. Estos fotocatalizadores fueron sintetizados por sol-gel bajo la metodología expuesta en la sección experimental. La gráfica 3.18 muestra una disminución en la actividad fotocatalítica del semiconductor que depende de la concentración molar adicionada de ZnO. Se observa que el mejor fotocatalizador de estos compuestos A-TiO₂ en la degradación del 2,4-D es el que tiene 0.1% de ZnO con un tiempo de vida media de 28 min y esta se ve disminuida cuando la

concentración de ZnO es mayor, llegando a 31 min y 43 min para los que contienen 1% y 5% de ZnO respectivamente en el material de TiO_2 .

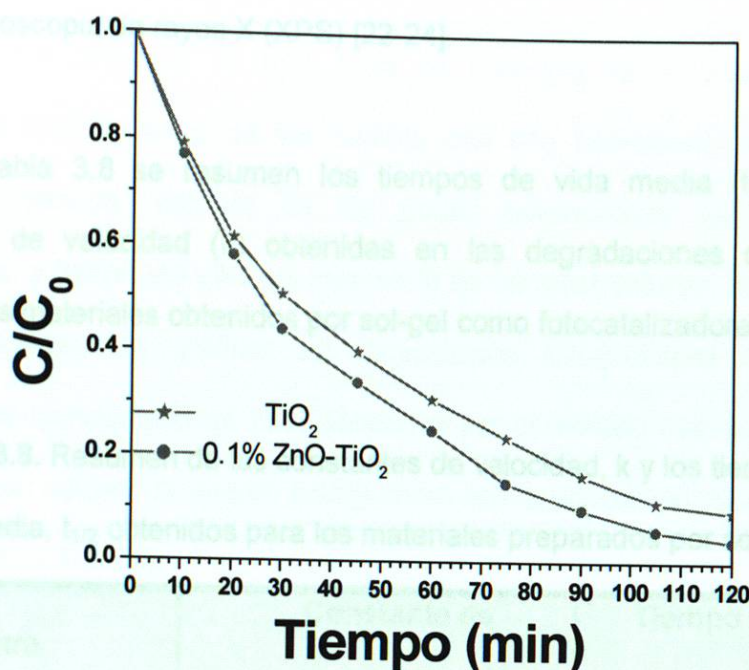


Figura 3.19. Gráficas comparativas de la degradación fotocatalítica del ácido 2,4-diclorofenoxiacético bajo luz UV.

En la figura 3.19 se muestra el efecto de la incorporación de ZnO al TiO_2 , en ella se puede observar que la incorporación de ZnO disminuye el valor de tiempo de vida media en la actividad del fotocatalizador en la degradación del 2,4-D, estos tiempos de vida media son presentados en la tabla 3.8. De dicha tabla y de los resultados de E_g podemos asegurar que la incorporación de ZnO en el fotocatalizador proporciona un efecto positivo en la degradación del 2,4-D, aunque en sus propiedades ópticas (valor de E_g) se ve fuertemente afectado al provocar un aumento en el valor de E_g como se muestra en la tabla 3.8

Esta mejora en la actividad probablemente se deba a la creación de nuevos sitios fotocatalíticos O-Ti-Zn en la superficie, situación que debe asegurarse con futuros análisis a los fotocatalizadores como lo es el análisis por espectroscopia de rayos X (XPS) [22-24].

En la tabla 3.8 se resumen los tiempos de vida media ($t_{1/2}$) y las constantes de velocidad (k) obtenidas en las degradaciones donde se utilizaron los materiales obtenidos por sol-gel como fotocatalizadores.

Tabla 3.8. Resumen de las constantes de velocidad, k y los tiempos de vida media, $t_{1/2}$ obtenidos para los materiales preparados por sol-gel.

Muestra	Constante de Velocidad, K (min^{-1})	Tiempo de vida media, $t_{1/2}$ (min)
TiO ₂ P25	0.0185	37.47
TiO ₂ con H ₃ PO ₄	0.0120	57.76
TiO ₂ con HOAc	0.0187	37.67
TiO ₂ con HNO ₃	0.0193	35.91
TiO₂ HNO₃ con 0.1% ZnO	0.0246	28.18
TiO ₂ HNO ₃ con 1% ZnO	0.0221	31.36
TiO ₂ HNO ₃ con 5% ZnO	0.0160	43.32

3.7.4 Pruebas fotocatalíticas con los materiales obtenidos por el método coloidal

Uno de los objetivos de esta tesis de maestría es la obtención de morfologías controladas y de ser posible con alta homogeneidad en los tamaños obtenidos, con el fin de poder potencializar su actividad fotocatalítica y hacer una efectiva ingeniería de nanoestructuras. En la figura 3.20 se muestra las gráficas de degradación fotocatalítica del 2,4-D utilizando los compuestos de TiO_2 obtenidos por el método coloidal, tanto a pH neutro (sin adición de ningún ácido) como con la adición de varios ácidos (HNO_3 , HOAc y H_3PO_4).

Figura 3.20. Gráficas de degradación fotocatalítica del ácido 2,4-D bajo luz UV utilizando TiO_2 obtenido por el método coloidal utilizando diferentes ácidos como catalizadores de hidrólisis.

En la figura 3.20 se observa que es el TiO_2 preparado con HOAc es el que presenta una mayor degradación fotocatalítica del 2,4-D, comparado con el resto de los materiales obtenidos por el método coloidal. Presentando el siguiente orden en la degradación del 2,4-D, TiO_2 con HOAc > TiO_2 Neutro > TiO_2 con HNO_3 > TiO_2 con H_3PO_4 , con tiempo de vida medio de 24 min, 33 min, 47 min y 138 min respectivamente.

El comportamiento de estos resultados puede explicarse inicialmente al correlacionar los resultados de DRX, MEB y K-M ya que estos materiales presentan tamaño similar de átomos entre los 300 y 400 nm presentando

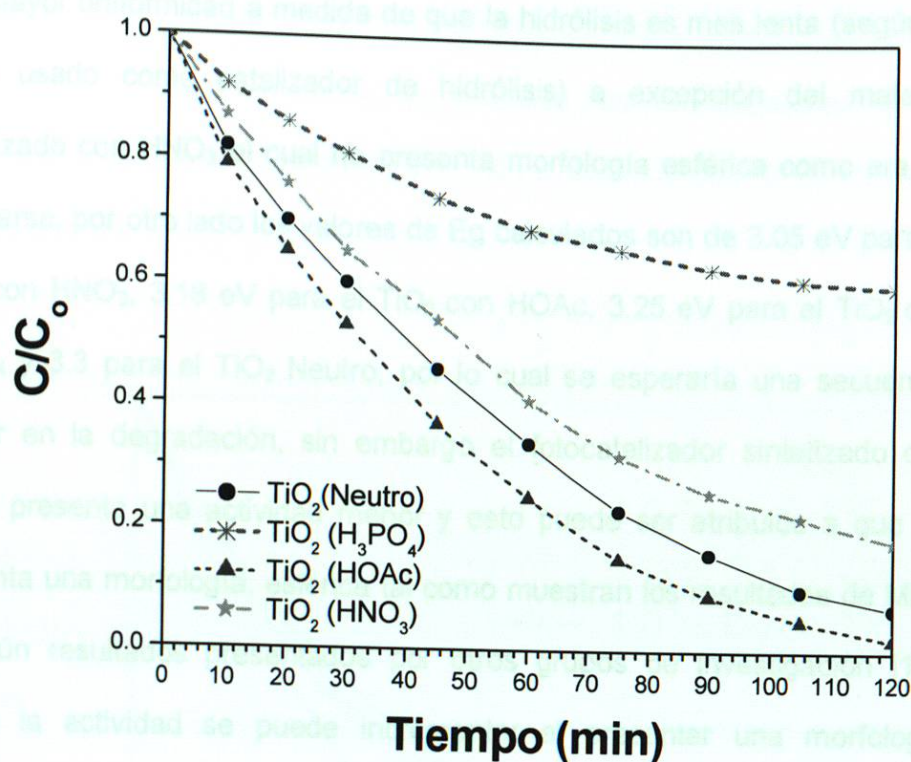


Figura 3.20. Gráficas de degradación fotocatalítica del ácido 2,4-D bajo luz UV utilizando TiO₂ obtenido por el método coloidal utilizando diferentes ácidos como catalizadores de hidrólisis.

En la figura 3.20 se observa que es el TiO₂ preparado con HOAc es el que presenta una mayor degradación fotocatalítica del 2,4-D, comparado con el resto de los materiales obtenidos por el método coloidal. Presentando el siguiente orden en la degradación del 2,4-D, TiO₂ con HOAc > TiO₂ Neutro > TiO₂ con HNO₃ > TiO₂ con H₃PO₄, con tiempo de vidas medio de 24 min, 33 min, 47 min y 136 min respectivamente.

El comportamiento de estos resultados puede explicarse inicialmente al correlacionar los resultados de DRX, MEB y K-M ya que estos materiales presentan tamaño similares de esferas entre los 300 y 400 nm presentando

una mayor uniformidad a medida de que la hidrólisis es mas lenta (según el ácido usado como catalizador de hidrólisis) a excepción del material sintetizado con HNO_3 el cual no presenta morfología esférica como era de esperarse, por otro lado los valores de E_g calculados son de 3.05 eV para el TiO_2 con HNO_3 , 3.18 eV para el TiO_2 con HOAc , 3.25 eV para el TiO_2 con H_3PO_4 y 3.3 para el TiO_2 Neutro, por lo cual se esperaría una secuencia similar en la degradación, sin embargo el fotocatalizador sintetizado con HNO_3 presenta una actividad menor y esto puede ser atribuido a que no presenta una morfología, esférica tal como muestran los resultados de MEB y según resultados presentados por otros grupos de investigación [12], donde la actividad se puede incrementar al presentar una morfología controlada.

Los resultados obtenidos en esta investigación muestran una mayor actividad de los materiales sintetizados por la técnica coloidal en comparación con los obtenidos por el método sol-gel, probablemente debido a que por el método coloidal existe la presencia de un mayor número de vértices en los cristalitos que forman a las partículas del material tal como se muestran en los análisis de MET presentados anteriormente, donde se muestran estructuras rómbicas, que muy probablemente no se conserven en los fotocatalizadores sintetizados con HNO_3 debido a que la velocidad de hidrólisis es lo suficientemente rápida como para romper la morfología de los mismos. Otro punto que apoya esta hipótesis de la gran influencia de la morfología externa e interna de los fotocatalizadores en la degradación del 2,4-D, son los resultados de DRX que muestran un incremento en la

utilizando los compuestos de TiO_2 obtenidos por el método coloidal, a un pH

cristalinidad a una mayor fuerza de hidrólisis del ácido utilizado durante la síntesis. Esa misma tendencia se presenta en los resultados de la degradación del 2,4-D y únicamente el TiO_2 sintetizado con HNO_3 no sigue esta secuencia.

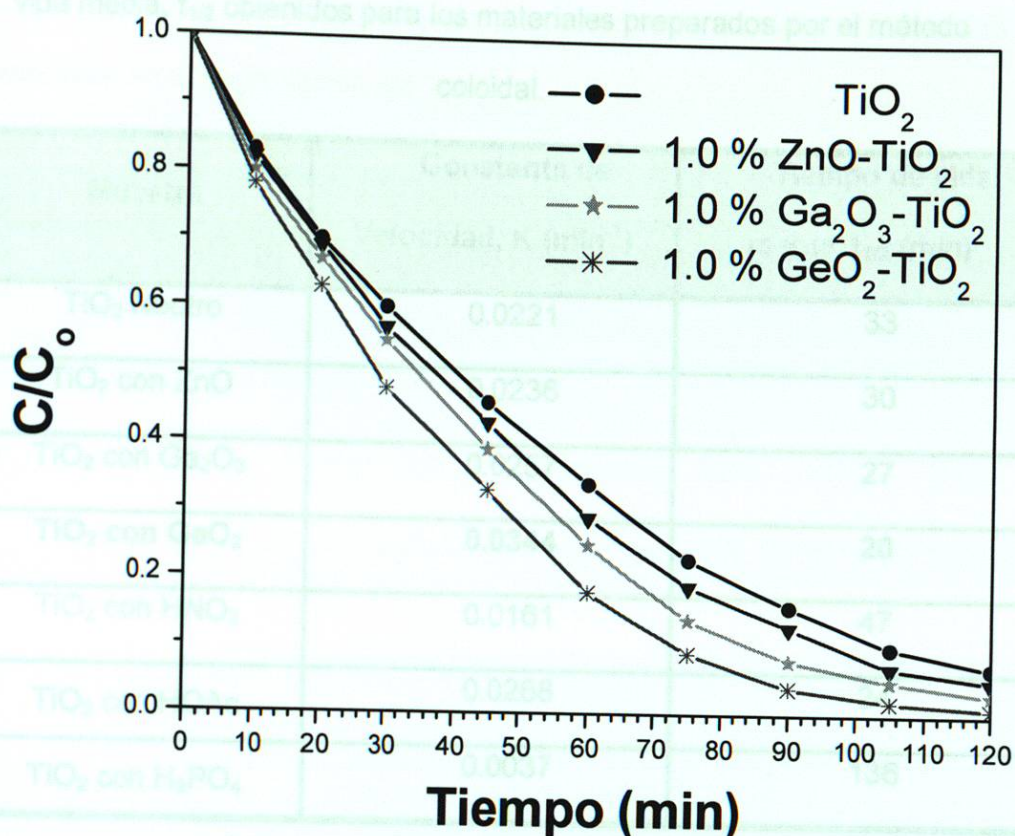


Figura 3.21. Gráficas de degradación fotocatalítica del ácido 2,4-D bajo luz UV utilizando compuestos A- TiO_2 obtenidos por el método coloidal.

Continuando con los objetivos de esta tesis se llevo a cabo la incorporación de diferentes impurezas al TiO_2 con una morfología específica, esto con el fin de potencializar la actividad fotocatalítica del material. En la figura 3.21 se muestran las gráficas de degradación fotocatalítica del 2,4-D utilizando los compuestos de TiO_2 obtenidos por el método coloidal, a un pH

neutro con diferentes impurezas, y se observa como el compuesto GeO_2 - TiO_2 es el que resultó tener mayor eficiencia fotocatalítica entre los compuestos preparados por el método coloidal.

Tabla 3.9 Resumen de las constantes de velocidad, K y los tiempos de vida media, $t_{1/2}$ obtenidos para los materiales preparados por el método coloidal.

Muestra	Constante de Velocidad, K (min^{-1})	Tiempo de vida media, $t_{1/2}$ (min)
TiO_2 Neutro	0.0221	33
TiO_2 con ZnO	0.0236	30
TiO_2 con Ga_2O_3	0.0257	27
TiO_2 con GeO_2	0.0344	20
TiO_2 con HNO_3	0.0161	47
TiO_2 con HOAc	0.0268	24
TiO_2 con H_3PO_4	0.0037	136

La mayor actividad del material impurificado con GeO_2 en la fotodegradación del 2,4-D, en comparación con los impurificados con Ga_2O_3 y ZnO, se debe a principalmente al valor obtenido del Eg determinado por K-M, como es mostrado en la tabla 3.9. Lo anterior se deduce ya que la cristalinidad en todos los materiales impurificados es menor que el material puro, como fue mostrado en la figura correspondiente. Por otro lado el valor de las áreas superficiales es muy similar en todos los casos de los

materiales sintetizados por la ruta coloidal, lo que implica que el efecto de actividad es puramente debido a la variación del valor de E_g .

Con los resultados obtenidos hasta el momento se puede mencionar que los materiales obtenidos por la metodología coloidal son mejores comparados con la técnica sol-gel para obtener materiales altamente fotoactivos en la degradación del 2,4-D.

- (4) Maruyán, J., Christensen, P., Egnitos, T. and Purnama, H. (2008). Influence of the Synthesis pH on the Properties and Activity of Sol-Gel TiO_2 Photocatalysts. *International Journal of Photoenergy*, doi: 10.1155/2008/104573.
- (5) Lakshmi, S., Mishra, H.C., Halderman, D.W., Senapati, B.-U., Bhattacharya, J. and Bhattacharya, A. (2008). A One-Route to Tune the Photocatalytic Activity of TiO_2 Nanoparticles. *ACS Environmental*, 10.
- (6) El-Ghazalawy, T., Khamis, I., El-Da, Fatma, Sam, A., Lohar, N., Porter and V. Anwar, Porogen completely removed TiO_2 nanocomposites.
- (7) S. Erkin-Akman, J. Wójcik and G. Marek, Synthesis and Characterization of porous and nanoporous mesoporous colloidal TiO_2 particles. *Chem. Mater.*, 16 (2004) 6-11.
- (8) Yuesha Jiang, Mengbo Yu, Yuesong Sun, Min Liu, Lian Liu, Kangmin Chen, Yufei Zhao. Effects of organic acids on the self-controlled synthesis of hollow TiO_2 nanorods. *Applied Surface Science* 253 (2007) 9277-9282.
- (9) S. Kulkarni, V. Lokko, B. Royan, Ferrer, G., Palomares, V., Ausuberto, J., Gonzalez-Pedraza and L. Palomares. Optical properties of TiO_2 .

3.8 Bibliografía

- [1] PDF maint 2005, No. de Tarjeta 01-070-6826.
- [2] PDF maint 2005, No. de Tarjeta 01-076-1934.
- [3] Bokhimi, Morales, A., Novaro, O., López, T., Sánchez, E. y Gómez, R. (1995) "Effect of hydrolysis catalyst on the Ti deficiency and crystallite size of sol-gel TiO₂ crystalline phases" J. Mater. Res., vol. 10.
- [4] Marugán, J., Christensen, P., Egerton, T. and Purnama, H. (2008) "Influence of the Synthesis pH on the Properties and Activity of Sol-Gel TiO₂ Photocatalysts" International Journal of Photoenergy, doi: 10.1155/2008/759561.
- [5] Sakthivel, S., Hidalgo, M.C., Bahnemann, D.W., Geissen, S.-U., Murugesan, V. and Vogelpohl, A. (2006) "A fine route to tune the photocatalytic activity of TiO₂" Applied Catalysis B: Environmental, 63.
- [6] M. Grandcolas, M. Karkmaz-Le Du, Florence Bosc, A. Louvet, N. Keller and V. Keller, Porogem template assisted TiO₂ rutile coupled.
- [7] S. Eiden-Assmann, J. Widoniak and G. Maret, Synthesis and Characterization of porous and nanoporous monodisperse colloidal TiO₂ particles, Chem. Mater., 16 (2004) 6-11.
- [8] Yinhua Jiang, Hengbo Yin, Yueming Sun, Hui Liu, Lixu Lei, Kangmin Chen, Yuji Wada, Effects of organic acids on the size-controlled synthesis of rutile TiO₂ nanorods Applied Surface Science, 253 (2007) 9277-9282.
- [9] S. Yurdakal, V. Loddo, B. Bayarri Ferrer, G. Palmisano, V. Augugliaro, J. Giménez-Ferreras and L. Palmisano, Optical properties of TiO₂

- suspensions: Influence of pH and powder concentration on mean particle size, American Chemical Society, (2007) 1-7.
- [10] Dong Suk Kim, Shin Jung Han, Seung-Yeop Kwak, Synthesis and photocatalytic activity of mesoporous TiO_2 with the surface area, crystallite size, and pore size, Journal of Colloid and Interface Science, 316 (2007) 85-91.
- [11] Pal, J. Garcia Serrano, P. Santiago and U. Pal, Size-controlled synthesis of spherical TiO_2 nanoparticles: Morphology, crystallization, and Phase transition, J. Phys. Chem., 111 (2007) 96-102.
- [12] Karina del Ángel, Arquímedes Cruz-López, O. Vázquez Cuchillo, A. Aguilar-Elguézabal, J.F. Sánchez-Ramírez and Leticia Torres-Martínez. Preparation and characterization of titanium oxide with controlled particle size and their photocatalytic activity in the degradation of 2,4-dichlorophenoxy acetic acid. XVII International Materials Research Congress. Cancun, Quintana Roo, 17-21 agosto 2008. P XXII-73.
- [13] Norifusa Satoh, y col. Quantum size effect in TiO_2 nanoparticles prepared by finely controlled metal assembly on dendrimer templates Nature nanotechnology, 3 (2008) 107.
- [14] K. Madhusudan Reddy, Sunkara V. Manorama, A. Ramachandra Reddy, Bandgap studies on anatase titanium dioxide nanoparticles Materials Chemistry and Physics, 78 (2003) 239-245.
- [15] Debra R. Rolison Catalytic nanoarchitectures the importance of nothing and the unimportance of periodicity Science 229, (2003) 1698.

- [16] Félix Galindo, Ricardo Gómez, Manuel Aguilar, Photodegradation of the herbicide 2,4-dichlorophenoxyacetic acid on nanocrystalline TiO_2 - CeO_2 sol-gel catalysts, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 281 (2008) 119-125.
- [17] N. Daneshvar, D. Salari, A. R. Khataee, Photocatalytic degradation of azo dye acid red 14 in water on ZnO as an alternative catalyst to TiO_2 , *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 162 (2004) 317-322.
- [18] E. Evgenidou, K. Fytianos, I. Poullos, Semiconductor-sensitized photodegradation of dichlorvos in water using TiO_2 and ZnO as catalysts, *Applied Catalysis B: Environmental*, 59 (2005) 81-89.
- [19] J. Marugán, P. Christensen, T. Egerton and H. Purnama, Influence of the synthesis pH on the properties and Activity of Sol-Gel TiO_2 Photocatalysts, *International Journal of Photoenergy*, (2007) 1-7.
- [20] O. Vázquez Cuchillo, A. Cruz-López, L. M. Bautista-Carrillo, A. Bautista Hernández and L. M. Torres-Martínez, Preparation and Characterization of TiO_2 and TiO_2 doped with Zn for efficient degradation of aqueous phase pollutants under UV-light, *Catalysis Communication (Manuscript)*.
- [21] Jin Kai Z., Lu L., Jianqiang Y., Hong Liang L., Pei-Zhi G., Hong S. and Zhao X. S., Synthesis of self Organized polycrystalline F-doped TiO_2 hollow microspheres and their photocatalytic activity under visible light, *American Chemical Society*, (2008) 1-6.

- [22] K. Yang, Y. Dai and B. Huang, Understanding photocatalytic activity of S- and P—Doped TiO₂ under visible light from First-principles, J. Phys. Chem. B, 111 (2007) 18985-18994.
- [23] Indium doping in nanostructured ZnO through low-temperature hydrothermal process.- A. Escobedo Morales, M. Herrera Zaldivar, y U. Pal; Opt. Mater. 29 (2006) 100-104.
- [24] Low temperature photoluminescence characteristics of chemically synthesized indium doped ZnO nanostructures.- A. Escobedo-Morales, R. Aceves, U. Pal and J. Zhang. J. Nanosci. Nanotechnol. 8, (2008) 6538–6544. Accepted ISSN: 1533-4880 (American Scientific Publishers)

4.3 Conclusiones

A partir de los resultados experimentales obtenidos en el presente trabajo se puede concluir lo siguiente:

Capítulo 4

Conclusiones y

Recomendaciones

1. Los resultados de Difracción de Rayos X evidenciaron que las diferentes muestras de TiO_2 sintetizadas por los métodos de sol-gel de solución en las que se utilizó como precursor el $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ y TiCl_4 en presencia de los reactivos H_2O y H_2O_2 en las muestras obtenidas presentaron una estructura cristalina de tipo anatasa. La morfología de las partículas de TiO_2 sintetizadas por el método de sol-gel de solución en las que se utilizó como precursor el $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ y TiCl_4 en presencia de los reactivos H_2O y H_2O_2 en las muestras obtenidas presentó una estructura cristalina de tipo anatasa. La morfología de las partículas de TiO_2 sintetizadas por el método de sol-gel de solución en las que se utilizó como precursor el $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ y TiCl_4 en presencia de los reactivos H_2O y H_2O_2 en las muestras obtenidas presentó una estructura cristalina de tipo anatasa.
2. Para el caso de las muestras de TiO_2 dopadas con ZnO , CaO , GaO y GeO_2 la cristalinidad se vio disminuida con la incorporación del segundo semiconductor.
3. Por medio de los análisis de XRD y TEM se confirmó que las muestras obtenidas por el método sol-gel de solución en las que se utilizó como precursor el $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ y TiCl_4 en presencia de los reactivos H_2O y H_2O_2 en las muestras obtenidas presentaron una estructura cristalina de tipo anatasa. La morfología de las partículas de TiO_2 sintetizadas por el método de sol-gel de solución en las que se utilizó como precursor el $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ y TiCl_4 en presencia de los reactivos H_2O y H_2O_2 en las muestras obtenidas presentó una estructura cristalina de tipo anatasa.

4.1 Conclusiones

A partir de los resultados experimentales obtenidos en el presente trabajo se puede concluir lo siguiente:

1. Los resultados de Difracción de Rayos X evidenciaron que las diferentes muestras de TiO_2 sintetizados por los métodos de sol-gel y coloidal forman compuestos policristalinos y la cristalinidad de las muestras aumenta conforme aumenta la fuerza de disociación del catalizador de síntesis independientemente de la ruta de síntesis.
2. Para el caso de las muestras de TiO_2 impurificado con ZnO , Ga_2O_3 y GeO_2 , la cristalinidad se vió disminuida con la incorporación del segundo semiconductor.
3. Por medio de los análisis de MEB y MET, se confirmó que las muestras obtenidas por el método coloidal muestran una gran homogeneidad en la morfología (esférica) en comparación de las partículas obtenidas por sol-gel quienes son altamente heterogéneas.

4. En este trabajo se evidenció que la naturaleza del catalizador de hidrólisis provoca un cambio en la morfología de las muestras.
5. Las micrografías de las partículas de TiO_2 sintetizado por la ruta coloidal evidenciaron la formación de nanogranos de TiO_2 dentro de las partículas esféricas.
6. Las nanopartículas que componen los granos de las muestras obtenidas por el método coloidal tienen una geometría exagonal a excepción de la sintetizada con HNO_3 , lo que evidencia que la naturaleza del ácido utilizado es determinante en la micro y macro estructura de los materiales obtenidos.
7. El uso de diferentes catalizadores de hidrólisis durante la síntesis del TiO_2 permitió modificar el E_g de las muestras acercándolos más hacia la región de luz visible, además de establecer que esta propiedad es directamente proporcional a la velocidad de disociación del ácido $\text{HNO}_3 > \text{HOAc} > \text{H}_3\text{PO}_4$.
8. A mayor estado de valencia del segundo óxido metálico incorporado al TiO_2 se tiene un menor cambio en el valor de E_g determinado.
9. Por medio del análisis de Fisisorción de N_2 se estableció que hay una dependencia directa entre el catalizador de hidrólisis utilizado

y el área específica obtenida para el TiO_2 sintetizado por sol-gel mientras que en el caso de los materiales sintetizados por la ruta coloidal no se presentó la misma tendencia.

10. A partir de los resultados de actividad fotocatalítica se confirmó que los materiales preparados en este trabajo presentaron fotoactividad en la degradación del ácido 2,4-diclorofenoxiacético, sin embargo es importante destacar que el fotocatalizador sintetizado por la metodología coloidal e impurificado con GeO_2 presentó el mejor porcentaje de degradación (alrededor del 80%) y tiempo de vida media (20 min).

11. Con los resultados obtenidos hasta el momento se puede mencionar que los materiales obtenidos por la metodología coloidal son mejores comparados con la técnica sol-gel para obtener materiales altamente fotoactivos en la degradación del 2,4-D.

4.2 Recomendaciones

Con el desarrollo de este trabajo en los laboratorios de Ecomateriales y Energía de la Facultad de Ingeniería Civil de la UANL, se tiene una evidencia inequívoca de la dependencia que existe entre en la actividad fotocatalítica de los materiales preparados con la naturaleza del ácido utilizado como catalizador de hidrólisis durante la etapa de síntesis y el control de la morfología de los materiales obtenidos. Sin embargo, se sugiere una caracterización más detallada de las muestras para conocer exactamente como están interaccionando los cationes en el material.

1. Se recomienda realizar una microscopía electrónica de transmisión de alta resolución para poder determinar en que forma se encuentran los segundos semiconductores en el TiO_2 , es decir, si como óxidos metálicos o como metales. Adicionalmente serviría para confirmar si éstos se han introducido dentro de la estructura cristalina del dióxido de titanio o solo se encuentran en la superficie.
2. Otro análisis que podría realizarse con la finalidad de conocer si las impurezas introducidas al TiO_2 entraron o no en la estructura cristalina y que cambios provocaron en ella es una determinación de parámetros reticulares por medio de la difracción de rayos X.

3. Se sugiere realizar más síntesis por el método coloidal donde se pruebe la incorporación de diferentes porcentajes molares de GeO_2 con la finalidad de buscar la cantidad óptima de impureza para mover el E_g hacia la luz visible.

4. Es conveniente realizar un diseño de experimentos para el método coloidal donde se prueben diferentes niveles de óxido de germanio como impureza del TiO_2 en combinación con diferentes niveles de H_3PO_4 , buscando así mejorar aun más la actividad del material debido a que el H_3PO_4 ayudó a lograr una mayor homogeneidad de tamaño de partícula.

Resumen Autobiográfico

Lilia Magdalena Bautista Carrillo

Candidata para el grado de Maestro en Ciencias, con especialidad en
Ingeniería Ambiental.

Título de la tesis: "DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA DEL ÁCIDO 2,4-DICLOROFENOXIACÉTICO EN MEDIO ACUOSO EMPLEANDO SEMICONDUCTORES DEL TIPO A-TiO₂ (A = ZnO, Ga₂O₃ Ó GeO₂)"

Campo o ramo profesional: Química/Ingeniería Ambiental.

Lugar y fecha de nacimiento: Monterrey, N.L., 03 de octubre de 1982.

Nombre de los padres: Armando C. Bautista Peña y Lilia M. Carrillo Loera.

Estudios:

1999-2004 Licenciado en Química Industrial,
Facultad de Ciencias Químicas,
Universidad Autónoma de Nuevo León.
Titulada.

Experiencia profesional:

Asistente de Investigación/Becario, (Septiembre 2005 – a la fecha)
Departamento de Ecomateriales y Energía, Instituto de Ingeniería Civil,
Facultad de Ingeniería Civil, Universidad Autónoma de Nuevo León.
Jefe directo: Dr. Isaías Juárez Ramírez.

Ejecutiva de Ventas, (Marzo – Septiembre 2005)
Laboratorio de Servicios Clínicos y Análisis Toxicológicos / Profesionalismo
Ecológico.
Jefe directo: M.C. Yolanda Molina.

Servicio Social, (Agosto 2004 – Febrero 2005)
Laboratorios de Doctorado de la Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica,
Universidad Autónoma de Nuevo León.
Jefe directo: Dr. Antonio Aguilar Garib.

Artículos publicados:

Arquímedes Cruz-López, Odilón Vázquez Cuchillo, Isaías Juárez Ramírez,
L. M. Bautista-Carrillo and Elvira Zarazua-Morin; (2008); **"Synthesis of γ - Al_2O_3 nanopowder by the sol-gel method: Effect of different acid precursors on the superficial, morphological and structural properties"**;
Journal of ceramic processing research Vol. 9, No.5 (2008) 474-477.

Trabajos presentados en congresos:

Preparation and characterization of nanocomposites Zn/TiO_2 for efficient degradation of aqueous phase pollutants under UV light; L. M. Bautista-Carrillo, O. Vázquez Cuchillo, A. Cruz-López, A. Bautista-Hernández, L. M. Torres Martínez; XVII International Materials Research Congress; (2008).

Preparation, Characterization and Photocatalytic Properties Evaluation of the Ternary Compound $\text{Na}_2\text{Li}_2\text{Ti}_6\text{O}_{14}$ for Dye Degradation Reactions; L.M. Bautista-Carrillo, L.M. Torres-Martínez and L. L. Garza-Tovar; First International Workshop for R&D Clustering among Mexico and Korea in Eco-materials Processing; (2007).

Preparation of a Ternary Compound $\text{Na}_2\text{Li}_2\text{Ti}_6\text{O}_{14}$ by the Sol-gel Process and Its Evaluation as Catalyst for Degradation Reactions on Organic Dyes in Aqueous Solutions; L.M. Bautista Carrillo, L.M. Torres-Martínez and L. L. Garza Tovar and E. Ramos Ramírez; 3th Symposium Japan-Mexico an hybridized Materials with Super-Functions; (2006).
